Über die Synthese stabilisierter, nicht-klassischer, sich vom Bicyclo-(3.1.0)-hexyl-System ableitender Carbenium-Kationen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dieter Rahn

aus Frankfurt/Main

1962

Druck:
ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e.V.
DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE
1 Berlin 33, Garystr. 45

Über die Synthese stabilisierter, nicht-klassischer, sich vom Bicyclo-(3.1.0)-hexyl-System ableitender Carbenium-Kationen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dieter Rahn

aus Frankfurt/Main

Gutachter: Professor Dr. W.Broser

Professor Dr. G. Manecke

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung : 16. 12. 65

Tag der Promotion: 18. FEB 1966

Inhaltsübersicht.

		Seite
A.	Einleitung: Ueber nichtklassische Carbenium-Kationen, ihre Symmetrie, Homokonjugation und Homoaromatizität	5
B.	Problemstellung	12
C.	Synthese der Substanzen:	13
	a. Synthese des 1.5-Diphenyl-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanons	13
	b. Synthese der 1.3.5-Triaryl-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanole	19
D.	Diskussion der IR- und UV-Spektren	23
E.	Reaktionen der Triaryl-bicyclohexanole und der Triaryl-cyclopentadiene:	31
	a. Reaktionen des 1.3.5-Triphenyl-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanols	31
	b. Reaktionen des 1.5-Diphenyl-3-(p-Dimethyl-aminophenyl)-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanols	32
	c. Reaktionen der Triaryl-cyclopentadiene	34
F.	Diskussion der Ergebnisse	36
G.	Präparative Vorschriften	48
H.	Zusammenfassung	67
K.	Literaturhinweise	69

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535704_0049

A Einleitung

Ueber nicht-klassische Carbenium-Kationen, ihre Symmetrie, Homokonjugation und Homoaromatizität.

Bei Solvolysereaktionen von Alkoholderivaten sind auf Grund der reaktionskinetischen und sterischen Ergebnisse verschiedentlich nicht-klassische Carbenium-Kationen postuliert worden. Eine kurze Zusammenfassung der vielen Ergebnisse der letzten Jahre findet man bei P.v.Ragué Schleyer [1]. Der Prototyp eines solchen gesättigten, nicht-klassischen Carbenium-Kations ist das 2-Norbornyl-Kation, welches von verschiedenen Bornylderivaten her zugänglich ist [2] (Abb. 1a)

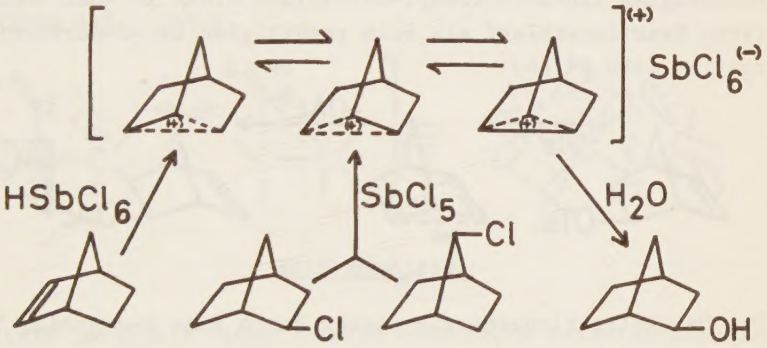


Abbildung 1a

Allerdings sind in neuester Zeit Zweifel an der Existenz eines gesättigten, verbrückten Carbenium-Ions laut geworden [3]. Besonders Brown [4] ist der Ansicht, daß sich die Stereospezifität und Geschwindigkeit der Reaktion auch durch eine fluktuierende Struktur mit wechselnder positiver Ladung erklären lassen (Abb. 1b)

Abbildung 1b

Während die Konjugation einer α-ständigen Vinyl- oder Phenylgruppe zu einem klassischen Carbenium-Kation seit langem bekannt ist, konnten Winstein und Simonetta [5] zeigen, daß auch eine Wechselwirkung von β-ständigen Vinyl- oder Phenylgruppen zu einem klassischen Carbenium-Kation auftreten und zu einem nicht-klassischen Carbenium-Kation führen kann. Eine solche β-ständige Vinylgruppe bewirkt z.B. bei der Acetolyse des ungesättigten Exo-norbornenyl-2-tosylats einen 10^3-mal schnelleren Reaktionsablauf als beim gesättigten Exo-2-norbornyltosylat (Abb.2) [6].

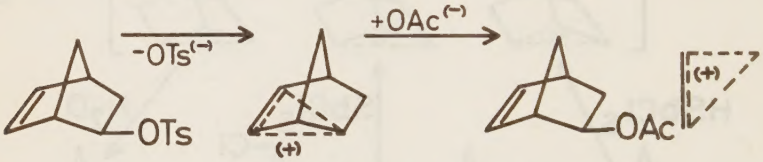


Abbildung 2

Die Delokalisationsenergie dieses durch eine β-ständige Vinylgruppe stabilisierten, nicht-klassischen Kations berechneten Winstein und Piccolini [7] nach dem LCAO-Verfahren mit 6 kcal/Mol. Dies zeigt deutlich, daß eine β-ständige Doppelbindung die Fähigkeit besitzt, als Nucleophil zu wirken. Bartlett [8] wies darauf hin, daß diese Wirkung am stärksten hervortritt, wenn die Doppelbindung symmetrisch zu dem C-Atom liegt, an dem die Substitution erfolgt. Winstein und Mitarbeiter konnten nachweisen [9], daß die RG-Konstante der Acetolyse des symmetrischen Anti-norbornenyl-7-tosylats 10^{11}-mal größer ist als die des weniger symmetrischen Exo-norbornenyl-2-tosylats (Abb. 3).

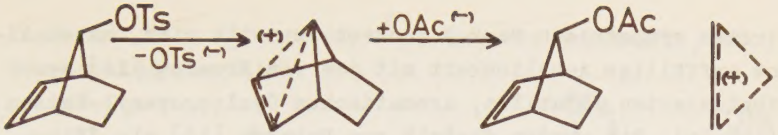


Abbildung 3

Sie berechneten die Delokalisationsenergie des Kations mit 15 kcal/Mol.

Für diese Art von Wechselwirkungen führte Winstein [10,11] den Begriff der "Homokonjugation" ein. Während die "klassische" Konjugation die Delokalisation von Elektronen über benachbarte C-Atome zum Inhalt hat, ist die "Homokonjugation" die Elektronendelokalisierung über dazwischenliegende C-Atome hinweg. Den Fall eines einzigen dazwischenliegenden C-Atoms zeigt Abb.4.

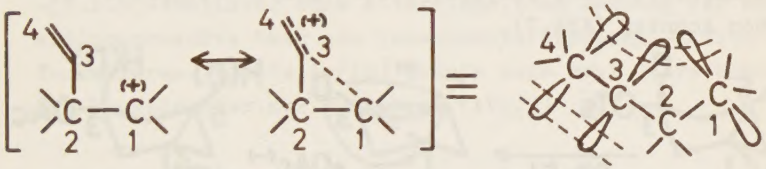


Abbildung 4

Weitere Beispiele einer solchen anchimeren Reaktionsbeschleunigung bei Solvolysen sind z.B. (Abb.5a) das Oktahydrodimethanonaphthyl-Kation [12] mit einer 1.5-Wechselwirkung und das (Abb.5b) 4-Cycloheptenylmethyl-Kation [13] mit einer 1.4-Wechselwirkung.

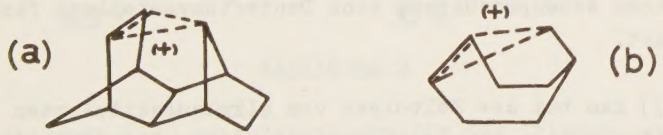


Abbildung 5

Die bisher diskutierten Carbenium-Kationen, bei denen 2 Elek-

tronen symmetrisch über 3 Zentren verteilt sind, haben eine auffällige Aehnlichkeit mit dem von Breslow [14] synthetisierten, stabilen, aromatischen Cyclopropenyl-Kation (Abb.6a). Sie wurden deshalb von Roberts [15] als 'Bis-Homocyclopropenyl-Kationen' bezeichnet (Abb.6b).

Abbildung 6

Wird nun auch die letzte σ-Bindung entfernt, so gelangt man zum vollständig symmetrischen 'Tris-Homocyclopropenyl-Kation' (Abb.6c), dessen Existenz als Intermediärprodukt Winstein und Sonnenberg [16] bei der Acetolyse des Deuterium-markierten Cis-bicyclo-[3.1.0]-hexyl-3-tosylats beweisen konnten (Abb.7).

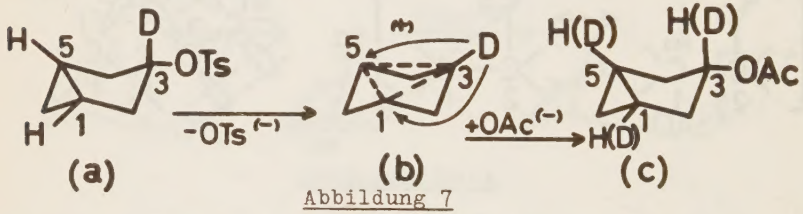


Abbildung 7

Aus dem in 3-Stellung deuterierten Cis-Tosylat (Abb.7a) erhielten sie quantitativ das Cis-Acetat (Abb.7c), bei dem das Deuterium statistisch über die 1-, 3- und 5-Stellung verteilt war. Das Trans-Tosylat ergab in einer Waldenschen Umkehrung zu 60% das Cis-Acetat zusammen mit 30% olefinischen Nebenprodukten; eine Deuteriumverteilung fand nicht statt.

Norin [17] kam bei der Solvolyse von alkylsubstituierten Bicyclo-[3.1.0]-hexylderivaten, den Derivaten des Thujans, zu den gleichen Ergebnissen. Die Tosylate des optisch aktiven Neothujyl- und Neo-isothujylalkohols (Abb.8a und b)

lieferten nach der Acetolyse racemische Neothujyl- und Neo-isothujylacetate.

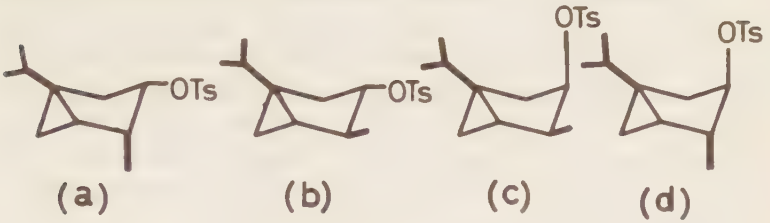


Abbildung 8

Die entsprechenden Trans-Tosylate (Abb. 8c und d) reagierten nur langsam zu Eliminierungsprodukten.

Einen solchen Fall der anchimeren Unterstützung fand bereits Cope [18] bei der Acetolyse des Cis-bicyclooctyl--[5.1.0]-tosylats, ohne allerdings eine Deutung der Reaktionsprodukte über ein Trishomocyclopropenyl-Kation zu formulieren. Winstein [19] konnte dann zwei Jahre später den Reaktionsverlauf aufklären (Abb.9)

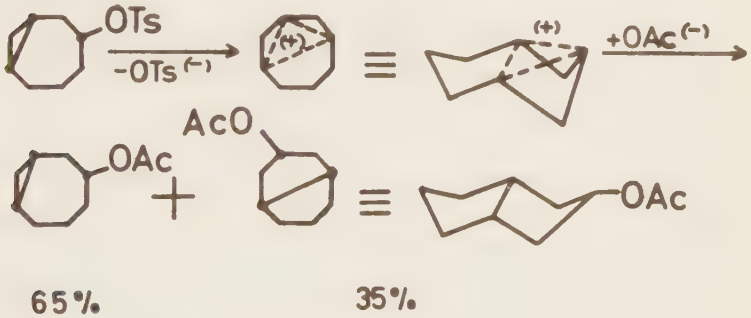


Abbildung 9

Winstein [16] postulierte nun für das Trishomocyclopropenyl-Kation den Begriff der "Homoaromatizität". Das Trishomocyclopropenyl-Kation (Abb. 6c) ist demnach ein σ-Analogon zum aromatischen Cyclopropenyl-Kation, welches

der Hückel'schen (4n + 2) -π-Elektronenregel (bei n = 0) für den aromatischen Zustand entspricht. Es unterscheidet sich von dem klassischen, aromatischen Cyclopropenyl-Kation nur durch stufenweise Einfügung von Methylengruppen. Vergleicht man das nicht-klassische Kation (Abb.10a und 10b) mit dem klassischen Cyclopropenyl-Anologon (Abb. 10c und 10d) so sieht man, daß die Ueberlappung der Orbitale nicht auf dem π-, sondern zwischen dem σ- und

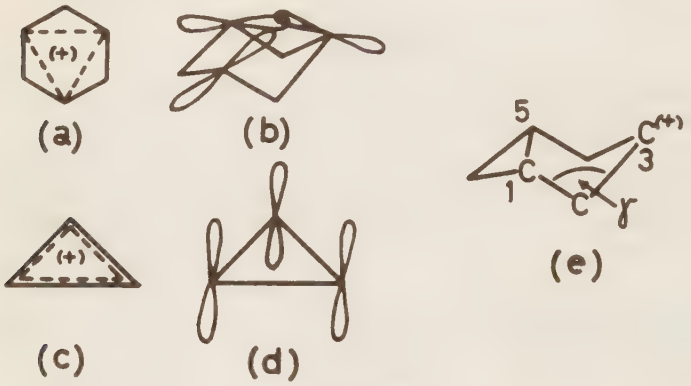


Abbildung 10

π-Niveau liegt. Die Delokalisationsenergie ist für das homoaromatische Kation natürlich geringer als für das aromatische Kation. Winstein [7] berechnete nach dem LCAO-Verfahren, daß bei dem Bicyclohexyl-Kation die nicht-klassische Trishomocyclopropenyl-Struktur (Abb.10a und 7b) gegenüber einer klassischen Struktur (Abb. 10e) begünstigt wird. Wird die Bayer-Spannung bei einer Verkleinerung des C-C-C-Winkels γ an den CH_2-Gruppen (Abb. 10e) erhöht, um eine Annäherung der 1-, 3- und 5-Stellung aneinander zu bewirken, so wird diese mehr als kompensiert durch eine erhöhte Delokalisationsenergie. Einer Spannungsenergie von 2,1 kcal/Mol bei einem Winkel γ = 100° steht eine Delokalisationsenergie von 16,2 kcal/Mol gegenüber; bei γ = 90° beträgt die Spannungsenergie 7,4 kcal/Mol, die Delokalisationsenergie 23,4 kcal/Mol [7].

In letzter Zeit ist mehrfach versucht worden, stabile, nicht-klassische Carbenium-Kationen zu synthetisieren. Pettit [20] beschrieb ein Bicyclo-[5.1.0]-octadienyl--hexachloroplatinat (Abb. 11a). Weiterhin gelang es ihm [21], das stabile Bicyclo-[4.3.0]-nonenyl-Kation als Perchlorat zu erhalten (Abb. 11d).

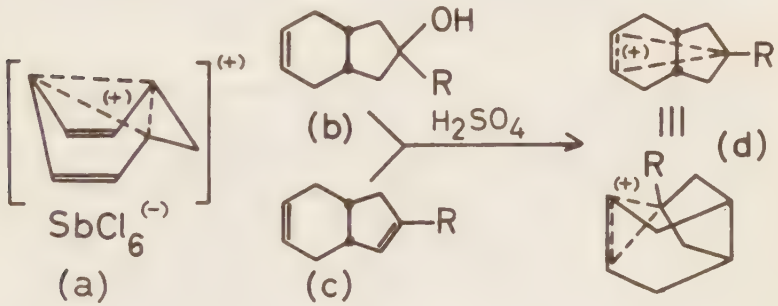


Abbildung 11

Beim Lösen sowohl des Carbinols wie des Diens (Abb. 11b und c) in Schwefelsäure entstand eine tiefgelbe Lösung (für R=C_6H_5 : λ_{max}= 427 mμ).

B Problemstellung

Es ist nun interessant zu versuchen, das bisher nur durch kinetische Messungen und Deuterium-Markierung nachgewiesene, nicht-klassische Bicyclo-[3.1.0]-hexyl-Kation durch geeignete Substituenten in 1-, 3- und 5-Stellung soweit zu stabilisieren, daß es in Substanz beobachtet werden kann.

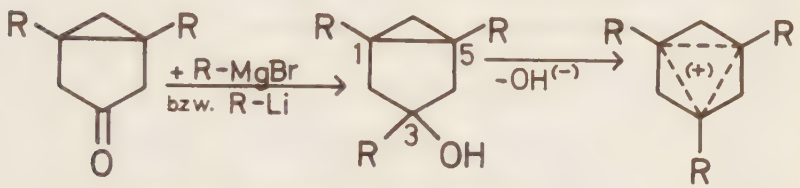
Da Winstein und Simonetta [5] für die Wechselwirkung einer Phenylgruppe mit einem nicht-klassischen Carbenium-Kation eine zusätzliche Resonanzenergie von ca. 6 kcal/Mol berechnet hatten, wäre die Einführung von Phenylsubstituenten, bzw. deren p-Alkoxy- und p-Dimethylaminoderivaten von Interesse. Durch Substitution des Bicyclohexyl-Kations mit diesen Gruppen sollten, falls die Annahme eines nicht-klassischen Carbenium-Kations zutrifft, farbige Produkte gebildet werden.

Das nicht-klassische 1.5.Diphenyl-3-(p-dimethylaminophenyl)--bicyclohexyl-[3.1.0]-Kation z.B. bildet ein Analogon zum N,N-Dimethylfuchsonimmonium-Kation, mit einem nicht-klassischen, homoaromatischen Carbenium-Kation an Stelle des zentralen Kohlenstoffatoms. In seinem Elektronenspektrum und seinen chemischen Eigenschaften müßten sich daher interessante Analogien zum Triphenylmethanfarbstoff ergeben.

Eine Prüfung an einem DREIDING-Stereo- und Kalotten-Modell ergibt, daß die drei Phenylringe in einem stabilisierten Homocyclopropenyl-Kation sich in einer fast ebenen Anordnung befinden, wie es für eine Mesomerie zwischen ihnen nötig ist.

C Synthese der Substanzen.

Als Ausgangsverbindung zur Darstellung eines in 1-, 3- und 5-Stellung durch Arylreste substituierten Bicyclohexyl-Kations diente das 1.3.5-Triaryl-3-bicyclo-[3,1,0]-hexanol, welches durch Grignardreaktion aus dem 1.5-Diphenyl-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanon leicht zugänglich war (Abb.12).



R = C_6H_5 bzw. p-$(CH_3)_2N$-C_6H_4

Abbildung 12

a) Synthese des 1.5-Diphenyl-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanons:

Die Synthese ging aus von der Cis-1.2-diphenylcyclopropan-1.2-dicarbonsäure, die analog einem Verfahren von McCoy [22] leicht aus α-Chlorphenylessigester, Atropasäureester und Natriumhydrid als Base zu erhalten war [23] (Abb. 13a-c). Als nächster Schritt war eine Homologisierung der Dicarbonsäure zur Cis-diessigsäure (Abb. 13 VII) erforderlich, um anschließend eine Dieckmann-Kondensation zum bicyclischen Keton (Abb. 13 X) durchführen zu können.

Smith und McKenzie [24] sowie Turnball und Wallis [25] beschrieben eine Homologisierung der unsubstituierten Cyclopropancarbonsäure zur Cyclopropylessigsäure mit Hilfe der Arndt-Eistert-Synthese, bei der sie allerdings erhebliche Mengen olefinischer Nebenprodukte erhielten. Es wurde nun analog versucht, eine doppelte Arndt-Eistert-Synthese durchzuführen. Zwar gelang die Synthese des Cis-1,2-diphenylcyclo-

-propan-1.2-dicarbonsäuredichlorids durch Umsetzung des cyclischen 1.2-Dicarbonsäureanhydrids mit Phosphorpentachlorid sowie die Umsetzung des Dicarbonsäuredichlorids mit Diazomethan zum Bis-1.2-diazoketon, die Wolff'sche Umlagerung verlief indessen nur unter Bildung teeriger Produkte. Eine Isolierung der gesuchten Verbindung daraus erwies sich als aussichtslos.

Im Jahre 1961 hatte Vogel [26] bei Untersuchungen über Valenztautomerisierungen eine Homologisierung der Cis-1.2--cyclopropandicarbonsäure zur Cyclopropan-cis-1.2-diessigsäure durchgeführt. Durch Modifizierung dieses Verfahrens gelang schließlich die Synthese der Diessigsäure.

Der Cis-1.2-diphenylcyclopropandicarbonsäuredimethylester (Abb. 13 I), erhalten aus der Säure durch Veresterung mit Diazomethan, wurde mit Lithiumaluminiumhydrid in über 90-proz. Ausbeute zum Cis-1.2-diphenyl-1.2-bishydroxymethylcyclopropan (Abb. 13 II) reduziert. Das Diol konnte in guter Ausbeute mit Methansulfochlorid in den Bismethansulfonsäureester (Abb. 13 III,Ms=Methansulfonyl) überführt werden. Die gleiche Veresterung gelang auch mit p-Toluolsulfochlorid, die Ausbeuten waren jedoch nicht befriedigend. Versuche, den Sulfonsäureester durch eine Finkelsteinreaktion mit Natriumjodid oder Lithiumbromid in Aceton zum 1.2-Bisjod- bzw. 1.2-Bisbrommethylcyclopropan umzusetzen, mißlangen. Das, wie die quantitative Abscheidung von Natrium- bzw. Lithiummethansulfonat zeigte, zumindest intermediär entstandene Cis-1.2--diphenyl-1.2-bisjodmethylcyclopropan zersetzte sich sofort unter quantitativer Jodabscheidung und Bildung olefinischer Produkte. Das entsprechende 1.2-Bisbrommethylcyclopropan zerfiel nach kurzer Zeit unter Bildung teeriger Produkte. Dagegen war das Cis-1.2-diphenyl-1.2-bischlormethylcyclopropan, in recht guter Ausbeute darstellbar durch Finkelstein-Reaktion des Sulfonsäureesters mit Lithiumchlorid in Aceton

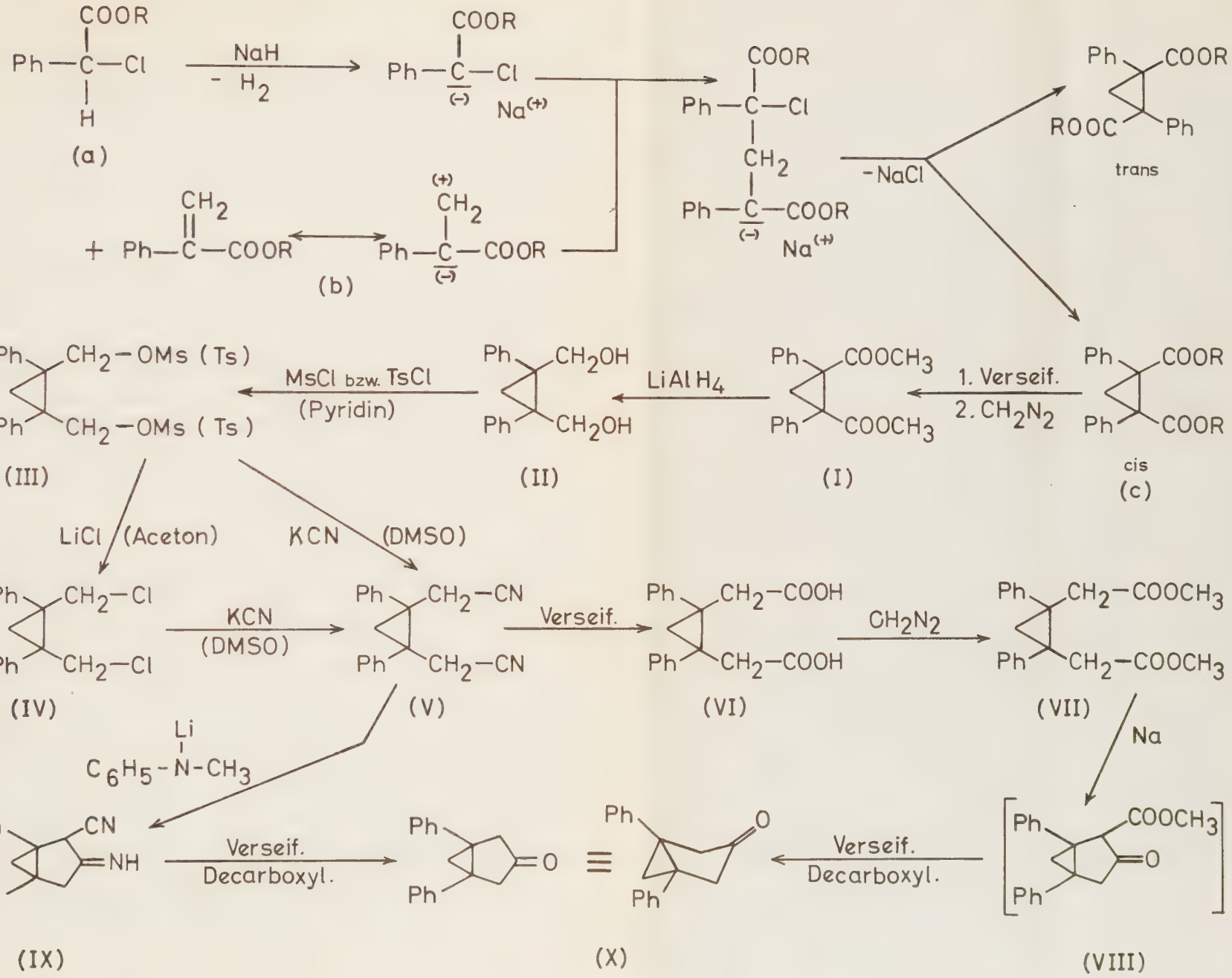


Abbildung 13

(Abb. 13 IV), eine durchaus beständige Verbindung, die sich allerdings, wie auch der Sulfonsäureester, als außerordentlich solvolyseempfindlich erwies. Diese hohe Empfindlichkeit bei Solvolysebedingungen ist für alle Cyclopropylcarbinyl-, Allylcarbinyl- und Cyclobutylhalogenide und Sulfonate chrakteristisch (Bildung eines gemeinsamen, nicht-klassischen Bicyclobutonium-Kations) [27, 28, 29].

Auf Grund der hohen Solvolysegeschwindigkeit des 1.2-Bischlormethylcyclopropans mißlang eine Kolbe'sche Nitrilsynthese in wässerig-alkoholischem Medium. Dagegen konnte, wie auch später von Simley und Arnold [30] sowie Friedmann und Shechter [31] beschrieben, die doppelte Nitrilsynthese in guter Ausbeute mit Kaliumcyanid in trockenem Dimethylsulfoxyd (DMSO) erreicht werden. In nahezu quantitativer Ausbeute jedoch ließ sich das Cis-1.2-diphenylcyclopropan-1.2-diacetonitril (Abb. 13 V) direkt aus dem Sulfonsäureester (Abb. 13 III) durch 2-tägiges Schütteln mit Kaliumcyanid in trockenem Dimethylsulfoxyd (DMSO) erhalten. Bei dieser nach dem S_{N_2}-Mechanismus verlaufenden Umsetzung war eine Umlagerung nicht zu erwarten.

Das Cis-1.2-diphenylcyclopropan-1.2-diacetonitril konnte mit KOH in Aethylenglycol nahezu quantitativ zur Cis-1.2-diphenylcyclopropan-1.2-diessigsäure verseift werden und die Säure anschließend mit Diazomethan verestert werden. (Abb. 13 VI u. VII). Die Dieckmann-Kondensation des Cis-1.2-diphenylcyclopropan-1.2-diessigsäuremethylesters zum 1.5-Diphenyl-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanon-2-carbonsäuremethylester (Abb. 13 VIII) gelang mit Natriumpulver in siedendem Toluol unter trockenem Stickstoff. Der β-Ketoester konnte jedoch trotz umfangreicher Versuche nicht kristallin erhalten werden. Da er sich auch bei Destillation im Hochvakuum (10^{-3}mm Hg) zersetzt, wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet. Er ließ sich auf Grund seines IR-Spektrums (als Film) und seiner intensiven Eisen-III-chlorid-Reaktion eindeutig als β-Ketoester identifizieren. (näheres s. präparativer Teil).

Der rohe β-Ketoester wurde in der Siedehitze mit Bariumhydroxyd in Alkohol/Wasser verseift und decarboxyliert. Das nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhaltene 1.5-Diphenyl-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanon (Abb. 13 X) hatte trotz mehrmaligen Umkristallisierens keinen scharfen Schmelzpunkt; es wurde deshalb über das Semicarbazon gereinigt.

Das bicyclische Keton war auch auf einem zweiten, einfacheren Wege zugänglich. Das Cis-1.2-diphenylcyclopropan-1.2--diacetonitril ließ sich nach der Methode von Ziegler [32] in einer modifizierten Vorschrift nach Rapopert und Williams [33] cyclisieren. Dazu wurde das 1.2-Diacetonitril aus einer Extraktionshülse mit Aether in eine aus Phenyllithium und N-Methylanilin hergestellte äther. Lösung von N-Methylanilinlithium extrahiert. Das hierbei entstandene 1.5-Diphenyl-3-bicyclo-[3.1.0]-2-cyanketimin (Abb. 13 IX) fiel dabei in Form intensiv gelber Nadeln an. Dies war überraschend, da alle anderen Substanzen farblose oder weiße Nadeln bildeten. (Wahrscheinlich liegt hier, unter der Annahme des Dreiringes als olefinische Gruppe, ein äußerst mesomeriefähiges System mit gekreuzt konjugierten Doppelbindungen vor (Abb. 14).)

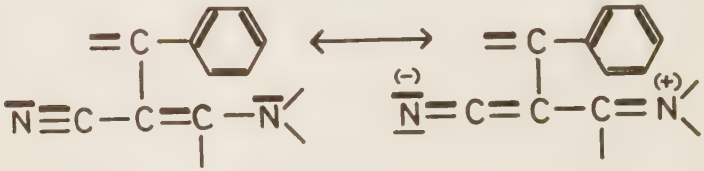


Abbildung 14

Das β-Cyanketimin konnte durch heiße, verdünnte Salzsäure in Eisessig außerordentlich rasch unter gleichzeitiger Decarboxylierung zu dem bicyclischen Keton verseift werden, wobei die Zwischenstufe eines β-Cyanketons nicht gefaßt wurde. Das so erhaltene 1.5-Diphenyl-3-bicyclo-[3.1.0]-

-hexanon (Abb. 13 X) war nach Umkristallisation sofort sehr rein und erwies sich mit dem aus dem β-Ketoester (Abb. 13 VIII) gewonnenen Keton auf Grund gleichen IR-Spektrums und Mischschmelzpunktes als identisch.

b)Synthese der 1.3.5-Triaryl-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanole:

Das 1.5-Diphenyl-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanon ließ sich mit Phenyllithium oder p-Dimethylaminophenyllithium glatt zu den entsprechenden Bicyclohexanolen umsetzen (Abb.15). Trotz mehrfachen Umkristallisierens zeigten sie ein breites

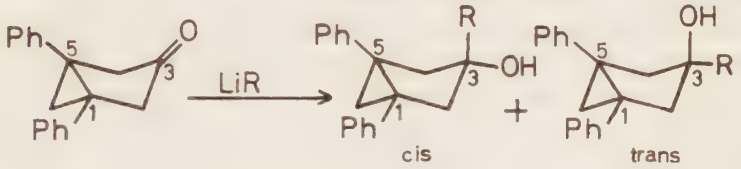


Abbildung 15

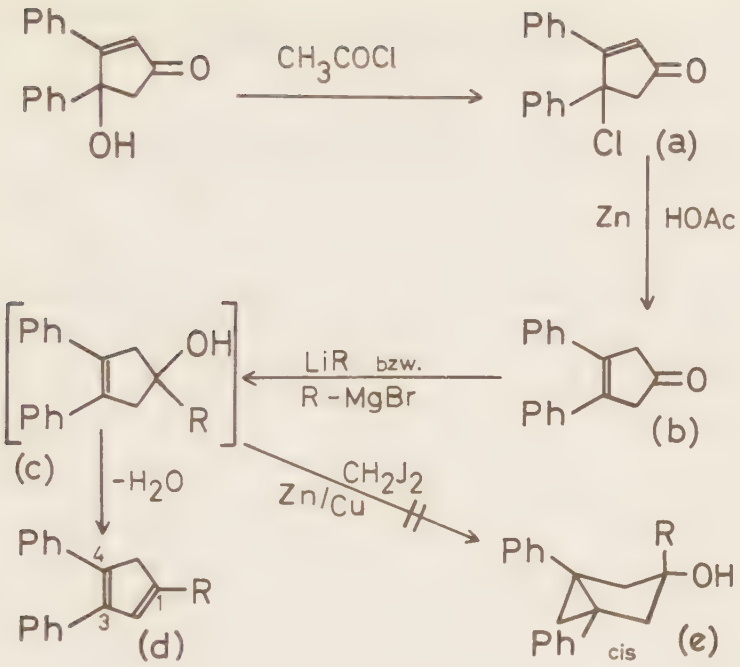
Schmelzintervall, da sie, wie im folgenden beschrieben wird, aus einem Cis-trans-Isomerengemisch bestanden. Um die Einflüsse von Reaktionstemperatur und der Art des Lösungsmittels auf ein Mengenverhältnis von Cis- und Trans-Isomeren zu untersuchen, wurde die Synthese der Bicyclohexanole sowohl in siedendem Benzol bzw. Tetrahydrofuran als auch bei -75°C in einer Aether/Benzol-Mischung bzw. Tetrahydrofuran durchgeführt. Bei der dünnschichtchromatographischen Prüfung des Isomerengemisches ergab sich in allen untersuchten Fällen gleiche Intensität der Flecken. Beide Isomere entstanden annähernd in einem 1:1-Verhältnis. Demnach waren Reaktionstemperatur und Lösungsmittel ohne Einfluß. Daraus folgte, daß der Eintritt des neuen Substituenten annähernd statistisch erfolgt war.

Das 1.3.5-Triphenyl-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanol erwies sich

dünnschichtchromatographisch bei kurzer Laufstrecke als einheitlich; bei längerer Laufstrecke spaltete es sich dagegen in zwei Flecken auf. Die R_F-Werte lagen jedoch so dicht beieinander, daß eine präparative dünnschichtchromatographische Trennung nicht möglich war (näheres im präparativen Teil).

Das 1.5-Diphenyl-3-(p-dimethylaminophenyl)-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanol war mit einem genügenden Unterschied der R_F-Werte dünnschichtchromatographisch auftrennbar, so daß eine präparative Trennung durchgeführt werden konnte. Das Isomerengemisch ließ sich durch zweimalige Dünnschichtchromatographie an Aluminiumoxyd HF_{254} (Merck Darmstadt) trennen (näheres im präparativen Teil). Die beiden Isomeren des 1.5-Diphenyl-3-(p-dimethylaminophenyl)-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanols vom Schmp.: 175° und 163°C waren in ihrem IR-Spektrum mit dem Cis-trans-Isomerengemisch fast völlig identisch. Da eine eindeutige Zuordnung der beiden Isomeren zu einer bestimmten Konformation z.Zt. nicht möglich war, wurde das Bicyclohexanol vom Schmp.: 175° nach einer 'Faustregel' über Cis-trans-Isomere als das 'Trans'- und das niedriger schmelzende Carbinol als das 'Cis'-Isomere bezeichnet. Wie später nachgewiesen werden wird, war für die Bestimmung der chemischen und physikalischen Eigenschaften eine eindeutige Zuordnung nicht unbedingt erforderlich.

Weiterhin wurde versucht, durch eine stereospezifisch gezielte Synthese die beiden Cis-Isomeren der jeweiligen Bicyclohexanole darzustellen (Abb. 16). Aus dem durch alkalische Kondensation von Benzil mit Aceton gewonnenen Anhydroacetonbenzil [34] ließ sich nach einer modifizierten Vorschrift von Burton und Shoppee [35] sowie Corey und Uda [36] durch Chlorierung mit Acetylchlorid das 3.4-Diphenyl-4-chlor-2-cyclopenten-1-on (Abb. 16a) gewinnen. Dieses konnte, wie von Corey und Uda [36] beschrieben, mit Zinkstaub in Eisessig zum



R = C_6H_5, p-$(CH_3)_2N$-C_6H_4

Abbildung 16

3.4-Diphenyl-3-cyclopenten-1-on reduziert (Abb. 15b) und anschließend mit Phenyl- bzw. p-Dimethylaminophenyllithium sowie mit Phenylmagnesiumbromid zu den entsprechenden Carbinolen umgesetzt werden (Abb. 16c). Die Carbinole waren nicht kristallin isolierbar, sondern dehydratisierten rasch zu den entsprechenden Dienen (Abb. 16d). Versuche, von den rohen Carbinolen aus durch Simmons-Smith-Reaktion [37] stereospezifisch, wie von Winstein beschrieben [16], zu den Cis-bicyclohexanolen (Abb. 16e) zu gelangen, schlugen fehl. Unerwartet zeigten allerdings auch die Diene interessante Reaktionen, die später beschrieben werden. Das 1.3.4-Triphenyl-1.3-

-cyclopentadien erwies sich mit dem von Wislicenus [38] durch Dehydratisierung von 1.3.4-Triphenylcyclopentan--1.3-diol erhaltenen Dien als identisch.

Die Konstitution aller Verbindungen konnte durch Analysen sowie IR- und UV-Spektren eindeutig gesichert werden.

Die Struktur der beiden Cyclopentadiene ließ sich weiterhin durch Kondensation mit p-Nitrosodimethylanilin zu einem farbigen Anil des entsprechenden Cyclopentadienons beweisen.

D. Diskussion der IR- und UV-Spektren

Vergleicht man die IR-Spektren der Verbindungen miteinander, so ergeben sich eine Reihe interessanter Uebereinstimmungen, die Rückschlüsse auf die Konstitution und Konfiguration der Verbindungen erlauben (Abb. 17-20).

Für alle Substanzen, die einen Cyclopropanring enthalten, ist die außerordentlich lagekonstante Doppelbande bei 1029/cm und 1022/cm, die von der Gerüstschwingung des Dreiringes verursacht wird, charakteristisch. Wiberley [39] sowie Simmons und Smith [37] beobachteten diese Bande besonders bei höher substituierten Cyclopropanen. Die C-H-Valenzschwingung der Cyclopropyl-CH_2-Gruppe tritt bei 3030/cm auf; sie läßt sich jedoch neben der aromatischen =CH-Valenzschwingung nicht immer gut erkennen. Die Deformationsschwingung der Cyclopropyl-CH_2-Gruppe ist jedoch bei 1452/cm als scharfe Absorption zu beobachten. Sie verschiebt sich auf Grund der hohen Ringspannung gegenüber der normalen CH_2-Deformation (bei 1445/cm) nach höheren Frequenzen hin. Ferner wird in der Literatur [40] eine vielen Cyclopropanverbindungen gemeinsame Bande im Bereich von 840 bis 880/cm erwähnt, die ebenfalls bei allen hier synthetisierten Substanzen auftritt.

Die aromatischen =CH-Valenzschwingungen sind als schwache aber intensive Absorptionen bei 3090 und 3060/cm gut zu erkennen; die Banden der aromatischen C=C-Ringschwingungen erscheinen regelmäßig bei 1600, 1582 und 1505/cm. Die =CH-Waggingschwingungen für monosubstituierte Aromaten bilden intensive Absorptionen im Bereich von 770 bis 790/cm sowie 695 bis 710/cm. Erwähnenswert ist, daß sie überwiegend als Doppelbanden auftreten; Lüttke

[41] hält dies für ein IR-spektroskopisches Kriterium der Cis-Anordnung von Phenylgruppen, welches durch die sterische Behinderung der Ortho-Protonen bedingt ist.

Die vom Cis-1.2-diphenyl-1.2-bishydroxymethyl-cyclopropan (Abb. 13 II) an erscheinenden beiden aliphatischen Methylengruppen sind gut an ihren beiden CH-Valenzschwingungen bei 2920 und 2850/cm sowie an der CH_2Deformationsschwingung bei 1445/cm zu erkennen

Neben diesen Gemeinsamkeiten besitzen alle Verbindungen besondere, für ihre Konstitution charakteristische Banden.

Die Carbonylabsorption des Cis-1.2-diphenylcyclopropan--1.2-dicarbonsäuredimethylesters (Abb. 13 I) erkennt man an der sehr scharfen Bande bei 1719/cm. Bei der nachfolgenden Reduktion zum Diol (Abb. 13 II) verschwindet diese Bande, dafür geben sich die OH-Valenzschwingungen als breite Banden bei 3385 und 3280/cm zu erkennen. Die C-O-Valenz bzw. OH-Deformationsschwingungen der primären Alkoholgruppen treten als mittelstarke Banden bei 1305 und 1045/cm auf. Eigenartig ist die scharfe Absorption bei 2893/cm; sie ist wahrscheinlich auf die starke Chelatation der beiden cis-ständigen Hydroxylgruppen zurückzuführen [40]; sie verschwindet bei der nachfolgenden Veresterung mit Methansulfochlorid. Der Bis-methansulfonsäureester (Abb. 13 III) zeigt in seinem Absorptionsspektrum, wie auch in der Literatur beschrieben [40], die von den O-SO_2-Gruppen herrührenden Banden bei 1346 und 1172/cm. Das Cis-1.2-diphenyl-1.2-bis-chlormethylcyclopropan besitzt in seinem Spektrum bei 1273/cm die erste Oberschwingung der C-Cl-Grundschwingung bei 690/cm. Ober- und Grundschwingung fallen weg bei der Umsetzung zum Bis-acetonitril (Abb. 13 V). Die Absorption der Nitril-Gruppe tritt jetzt als außerordentlich scharfe Bande im X≡X-Dreifachbindungsgebiet bei 2228/cm auf. Bei der nach-

folgenden Verseifung zur Cis-diessigsäure (Abb. 13 VI) verschwindet die Nitrilabsorption, dafür erscheint die Carbonylabsorption der Dicarbonsäure bei 1720/cm. Die OH-Valenzschwingungen bilden starke aber unscharfe Banden bei 3560 und 3325/cm. Bei der Veresterung zum 1.2--Bis-diessigsäuredimethylester (Abb. 13 VII) verschiebt sich die Carbonylabsorption, wie auch in der Literatur beschrieben [40], nach 1735/cm. Beim cyclischen β-Cyanketimin (Abb. 13 IX) ist die Nitrilabsorption auf Grund ihrer Konjugation mit der Ketiminogruppe zu niedrigeren Frequenzen hin nach 2172/cm verschoben. Die NH-Valenzschwingungen erscheinen als 3 scharfe Banden bei 3495, 3336 und 3225/cm. Dies deutet auf starke Wechselwirkung mit der β-Cyangruppe hin. Die =NH-Deformationsschwingung erkennt man als intensive Absorption bei 1565/cm neben der C=N-Valenzschwingung bei 1642/cm. Das bicyclische Keton zeigt die typische scharfe Carbonylabsorption eines 5-Ringketons bei 1732/cm. Daneben treten auch 2 mittelstarke Banden bei 965 und 928/cm auf, die lt. Literatur [40] ein Charakteristikum für die Deformation des Cyclopentanringes sein sollen. Da aber bereits die Ketogruppe bzw. ein anellierter Cyclopropanring die Ringdeformation stark beeinflussen, kann hier eine eindeutige Zuordnung nicht getroffen werden. Das 1.3.5--Triphenyl-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanol zeigt die typische OH-Valenzschwingung als breite Bande bei 3400/cm. Bei dem 1.5-Diphenyl-3-(p-dimethylaminophenyl)-3-bicyclo--[3.1.0]-hexanol kommt zu der breiten OH-Absorption bei 3350/cm als weitere charakteristische Bande die C-N-Valenzschwingung eines tertiären Amins bei 1326/cm sowie die =CH-Waggingschwingung eines 1.4-disubstituierten Aromaten bei 855/cm hinzu. In beiden Carbinolen gibt sich die OH-Deformations- bzw. C-O-Valenzschwingung bei 1345/cm zu erkennen. Interessanterweise ist die OH-Valenzschwingung des 3-p-Dimethylaminoderivats um 50/cm

nach niedrigeren Frequenzen hin verschoben; dies deutet auf eine gewisse Wechselwirkung der OH- mit der p-Dimethylaminophenylgruppe hin und erklärt die bessere dünnschichtchromatographische Auftrennbarkeit gegenüber dem an den Phenylkernen unsubstituierten Carbinol.

Wie später berichtet wird, können beide Carbinole in ihre Kationen überführt und aus diesen mit alkoholischer KOH wieder ein Gemisch OH-stellungs- und konformationsisomerer Carbinole erhalten werden. Diese Gemische sind in ihren IR-Spektren fast völlig mit den Ausgangs-Carbinolen identisch. Nur in dem nicht sehr charakteristischen C-O-Valenz- bzw. OH-Deformationsschwingungsgebiet ergeben sich kleine Abweichungen. Das IR-Spektrum eines solchen Gemisches ist abgebildet (Abb. 20).

Das 3.4-Diphenyl-1-(p-dimethylaminophenyl)-1.3-cyclopentadien (Abb. 16d) zeigt neben der CH_2-Deformationsschwingung bei 1445/cm und den charakteristischen Absorptionen mono- und disubstituierter Phenylgruppen die C-N-Valenzschwingung eines tertiären Amins bei 1326/cm. Die olefinischen Doppelbindungen sind auf Grund ihrer relativen Symmetrie im Ultraroten nicht zu erkennen; Aufschluß über sie jedoch geben die UV-Spektren.

Die qualitativen UV-Spektren weisen für alle Substanzen die typische Phenylabsorption bei 242 mμ auf. Die einen Cyclopropanring enthaltenden Substanzen lassen, wie auch von Korte [42] beschrieben, die typische Absorption bei 219 mμ für einen Cyclopropanring erkennen, der mit Phenylgruppen in Konjugation steht.

Interessant sind die Spektren der Triarylcyclopentadiene. Das 1.3.4-Triphenyl-1.3-cyclopentadien zeigt das typische breite Absorptionsmaximum von ω,ω'-Diphenylpolyenen mit 2 Doppelbindungen bei 348 mμ. Durch Einführung einer p-Dimethylaminogruppe verschiebt sich das Maximum nach 383 mμ.

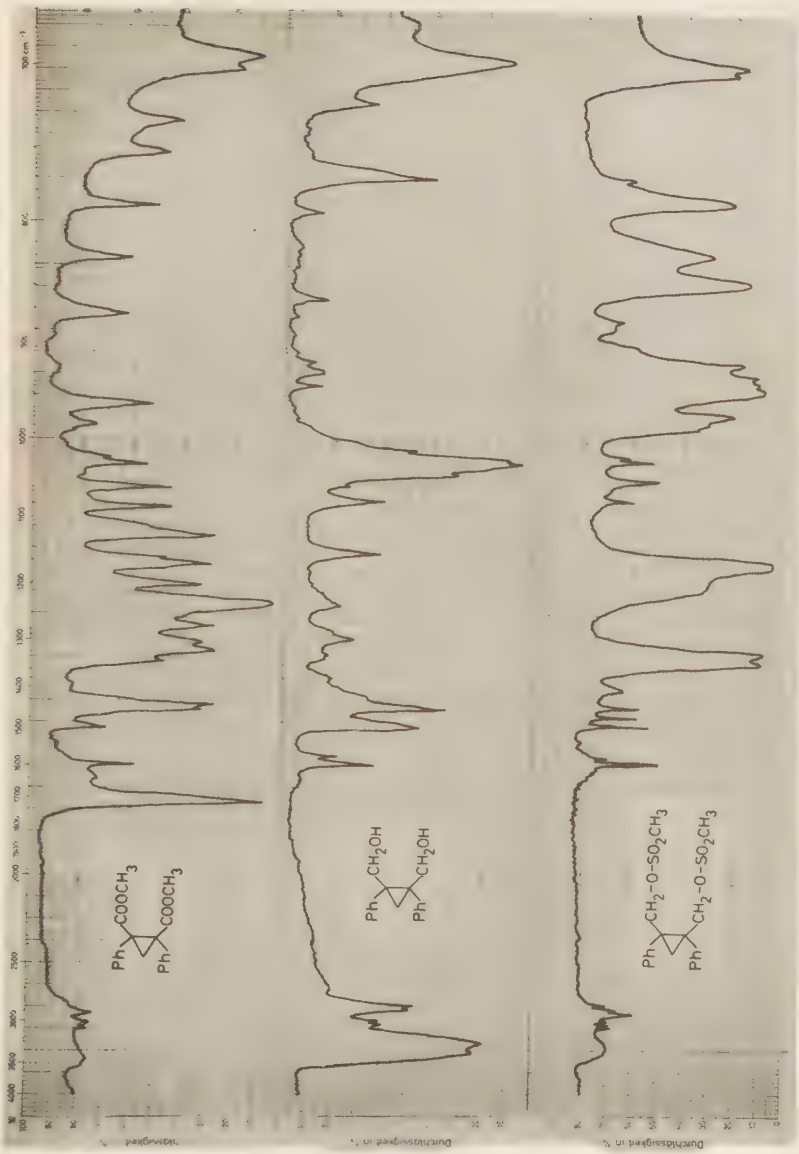


Abbildung 17

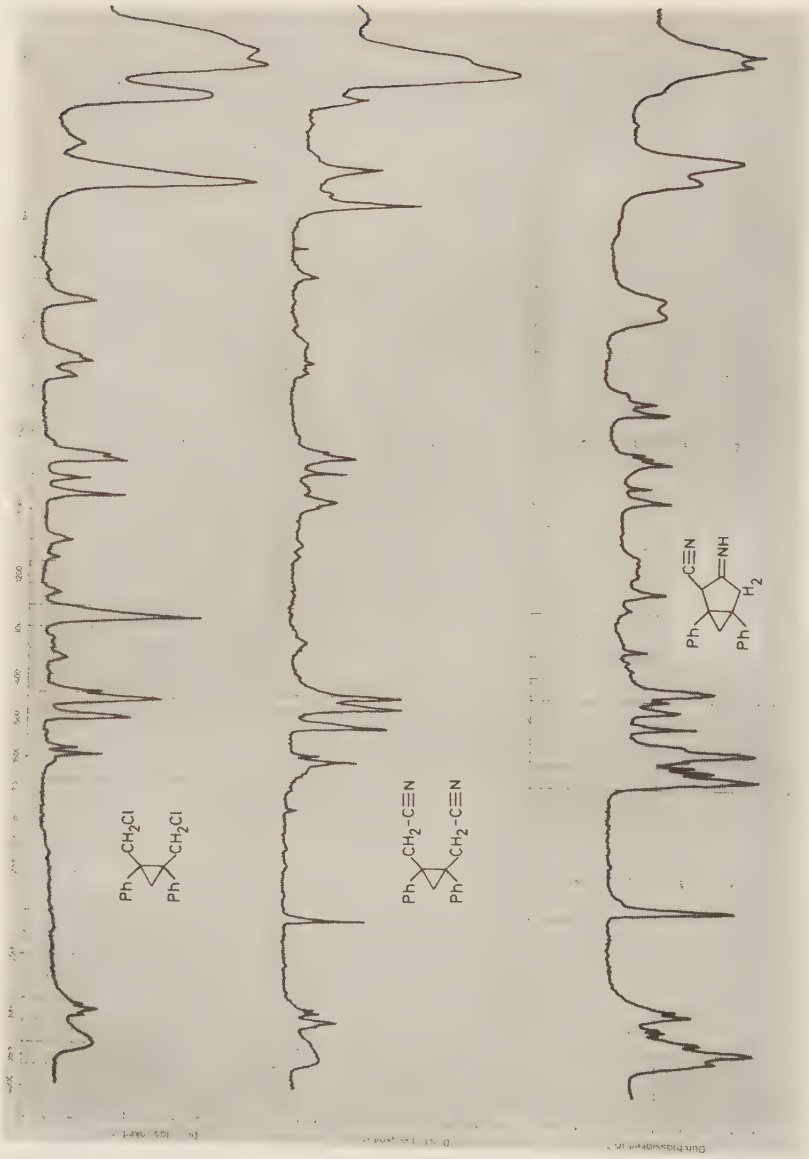


Abbildung 18

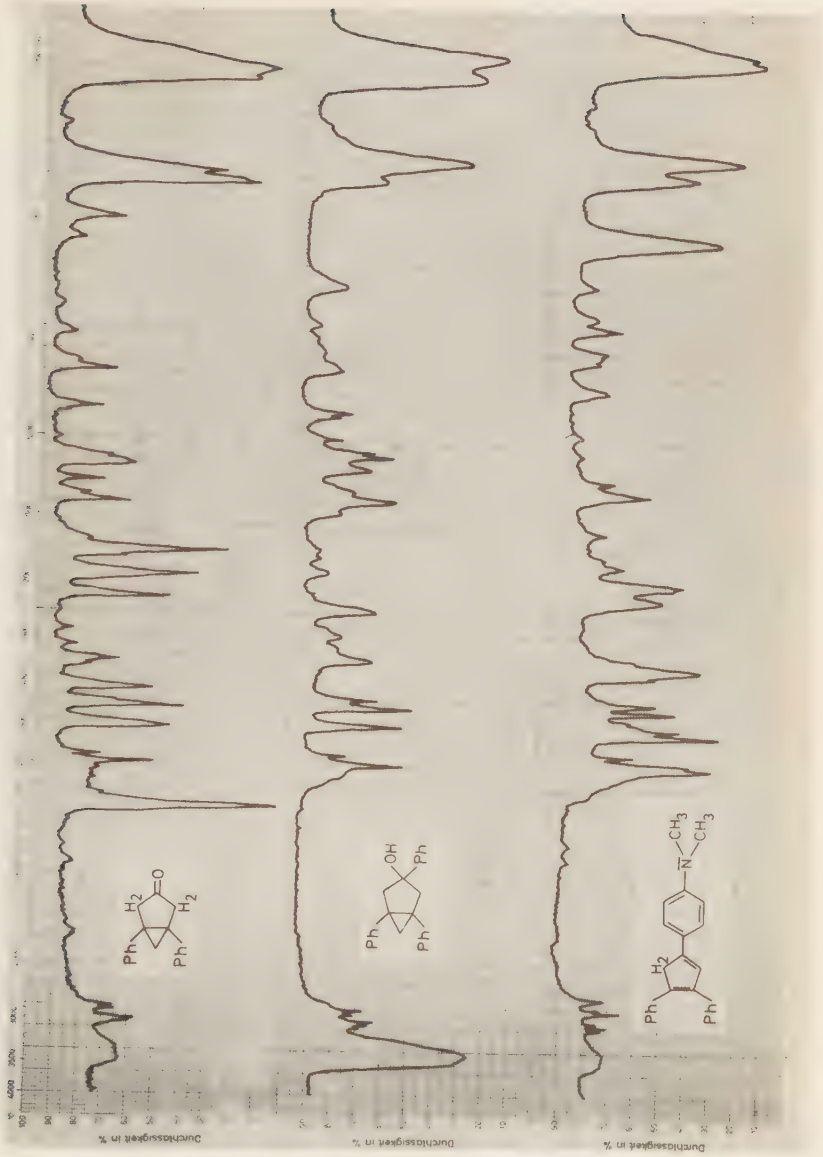


Abbildung 19

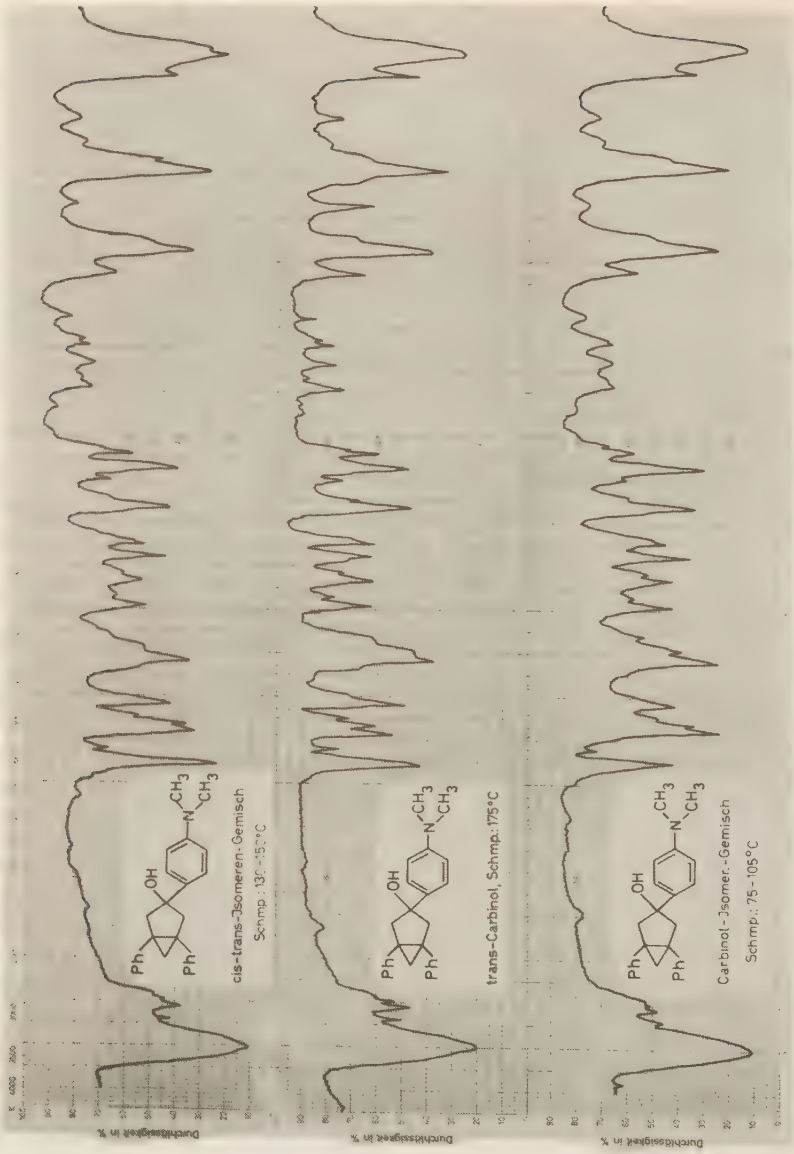


Abbildung 20

E. Reaktionen der Triaryl-bicyclohexanole und der Triarylcyclopentadiene.

Das 1.3.5-Triphenyl-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanol (als Cis-trans-Isomerengemisch) sowie das 1.5-Diphenyl-3-(p-dimethylaminophenyl)-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanol (in seinem Cis-trans-Isomerengemisch vom Schmp. 130-150° wie auch den beiden getrennten Cis- und Trans-Isomeren) geben mit Protonen und Lewis-Säuren außerordentlich interessante Reaktionen, deren Produkte stark von der Wahl des verwendeten Lösungsmittels abhängig sind.

a) Reaktionen des 1.3.5-Triphenyl-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanols

Dieses Carbinol setzt sich in unpolaren Lösungsmitteln wie z.B.Aether, Dioxan, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff mit Bortrifluorid unter Wasserstoffentwicklung um. Bei einer groben volumetrischen Bestimmung des gebildeten Wasserstoffs (s. experimenteller Teil) hat festgestellt werden können, daß pro Mol Carbinol 1 Mol Wasserstoff entwickelt wird. Als einziges Reaktionsprodukt läßt sich 1.3.5-Triphenylbenzol isolieren. Es erweist sich in Mischschmelzpunkt sowie IR-Spektrum mit käuflichem 1.3.5-Triphenylbenzol als identisch. Die gleiche Dehydratisierung und Dehydrierung kann auch bei schwachem Erwärmen mit 10%iger Schwefelsäure in Eisessig sowie mit Acetylchlorid oder Thionylchlorid erreicht werden.

Wird die gleiche Umsetzung mit Bortrifluorid in polaren Lösungsmitteln wie z.B. Chloroform, Methylenchlorid, Aceton, Acetonitril oder Nitromethan vorgenommen, so resultieren tief orange gefärbte Lösungen: λ_{max}: 460 mμ (CH_2Cl_2, $CHCl_3$).

Die Lösungen sind einige Zeit beständig, verblassen jedoch im Laufe mehrerer Stunden (entsprechend einer Ab-

nahme der Extinktion [+]). Eine Wasserstoffentwicklung war nicht zu beobachten (s.o.). Aus den Farblösungen kann durch überschüssiges, alkoholisches Alkali, wie auch bereits durch Schütteln mit Wasser, das Ausgangscarbinol (Schmp.: 120-145°, Cis-trans-Isomerengemisch) zurückgewonnen werden. Mischschmelzpunkt sowie IR-Spektrum beweisen die völlige Identität.

b) Reaktionen der 1.5.-Diphenyl-3-(p-dimethylaminophenyl)--3-bicyclo-[3.1.0]-hexanole:

Wird die farblose Lösung dieses Carbinols (in seinem Cis-trans-Isomerengemisch vom Schmp.: 130-150°) in HBr/Eisessig (ca. 5%ig) mit Wasser verdünnt, so ergibt sich eine tief rot gefärbte Lösung λ_{max}: 509 mμ (HBr/HOAc/H_2O). Das gleiche Absorptionsmaximum, mit geringen Lageabweichungen, kann auch erhalten werden, wenn die gleiche Lösung statt mit Wasser mit polaren Lösungsmitteln (Basen) wie z.B. Dimethylformamid, Acetonitril, Nitromethan oder Dimethylsulfoxyd versetzt wird. Die Lösung in Eisessig/Wasser verblaßt bereits im Laufe einer halben Stunde, in den anderen Lösungsmittelgemischen hält sich die Farbe etwas länger. Dabei ist die Geschwindigkeit der Abnahme der Farbintensität unabhängig davon, ob in die Lösung Sauerstoff eingeleitet oder unter Stickstoff und peinlichstem Ausschluß von Luft gearbeitet wird.

Wird zu einer Lösung des Carbinols (Cis-trans-Isomerengemisch) in Chloroform oder Methylenchlorid Bortrifluorid als Lewis-Säure (in $CHCl_3$ gelöst) gegeben, so

---

[+])Die qualitativen Spektren dieser und aller folgenden Farblösungen sind durch schnelles Durchfahren des Absorptionsbereiches aufgenommen worden, da Messungen bei tiefen Temperaturen aus apparativen Gründen nicht möglich sind. Die Lage der Maxima ist jedoch völlig reproduzierbar.

resultiert eine tief orange gefärbte Lösung: λ_{max}: 473 mμ. Die Farbe dieser Lösung ändert sich im Laufe weniger Minuten , indem sie in ein tiefes Rot übergeht. Zur Bestimmung des Anfangsabsorptionsmaximums muß daher sehr rasch gearbeitet werden (s.Tab. I). Nach 30 Minuten ändern sich die Farbe und die Lage des Absorptionsmaximums nicht mehr; Endabsorptionsmaximum: λ_{max}: 510 mμ.

Wird eine aus dem Carbinol (Cis-trans-Isomerengemisch) in HBr/Eisessig/Wasser frisch hergestellte Farbstofflösung mit einem großen Ueberschuß wässeriger oder alkoholischer KOH versetzt, so verschwindet die tiefrote Farbe sofort und aus der fast farblosen Lösung kann ein Carbinol-Isomerengemisch zurückgewonnen werden, welches in seinen Analysenwerten sowie dem IR-Spektrum mit dem Ausgangscarbinol nahezu völlig identisch ist (Analysenwerte s. präparativer Teil), dessen Schmelzintervall mit 75-105° jedoch wesentlich tiefer als das des Ausgangscarbinols (130-150°) liegt. Das so gewonnene Isomerengemisch vom Schmp.: 75-105° läßt sich dünnschichtchromatographisch in 4 Komponenten auftrennen, von denen 2 Komponenten in ihren R_F-Werten mit dem Cis- bzw. Trans-1.3-diphenyl--3-(p-dimethylaminophenyl)-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanol übereinstimmen.(s.präparativer Teil).

Das Cis-Carbinol (Schmp.: 163°) ergibt in seiner Lösung in HBr/Eisessig (ca. 5%ig) nach Wasserzusatz die gleiche tiefrote Lösung: λ_{max}: 509 mμ. Aus einer solchen,frisch hergestellten Farbstofflösung läßt sich ebenfalls, wie oben beschrieben, ein Carbinol-Isomerengemisch vom Schmp. 75-105° gewinnen. Auch dieses Gemisch ist in seinem IR-Spektrum bis auf geringe Abweichungen mit dem Ausgangs-Cis-Carbinol bzw. dem Cis-trans-Isomerengemisch identisch. Dünnschichtchromatographisch läßt es sich ebenfalls in 4 Komponenten auftrennen. Die R_F-Werte sind übereinstimmend.

Das Trans-Carbinol (Schmp.: 175°) ergibt überraschenderweise mit HBr/Eisessig/Wasser die gleiche tiefrote Lösung vom gleichen λ_{max}: 509 mμ. Aus ihr kann ebenfalls, wie oben beschrieben, durch KOH-Zugabe das Carbinol-Isomerengemisch vom Schmp.: 75-105° erhalten werden. In den R_F-Werten sowie im IR-Spektrum herrscht fast völlige Uebereinstimmung.

Die erhaltenen Isomerengemische vom Schmp.: 75-105° sind untereinander in IR-Spektrum und Analysenwerten völlig identisch; sie zeigen im Mischschmelzpunkt keine Depresssion des Intervalls. Die R_F-Werte weisen keine Unterschiede auf. Aus diesem Isomerengemisch kann, wie oben beschrieben, mit HBr/Eisessig/Wasser wiederum ein Farbstoff vom λ_{max}: 509 mμ erhalten werden.

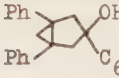
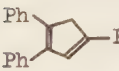
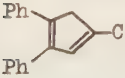
c) Reaktionen der 1.3.4-Triaryl-1.3-cyclopentadiene:

Aus dem 1.3.4-Triphenyl-1.3-cyclopentadien resultiert mit 40%iger Schwefelsäure in Eisessig eine längere Zeit beständige, orangefarbene Lösung: λ_{max}: 453 mμ. Durch KOH oder Wasserzusatz wird das Dien zurückgebildet.

Das 3.4-Diphenyl-1-(p-dimethylaminophenyl)-1.3-cyclopentadien ergibt mit HBr/Eisessig eine schwach gelb gefärbte Lösung (das Dien selbst ist intensiv gelb gefärbt), aus der beim Versetzen mit Wasser eine tief rote Farblösung λ_{max}: 510 mμ resultiert. Aus dieser längere Zeit beständigen Lösung läßt sich durch KOH-Zusatz das Dien zurückgewinnen.

Anschließend sind alle Ergebnisse tabellarisch zusammengefaßt. Die Absorptionskurven sind in Abbildung 21 wiedergegeben.

Tabelle I : Absorptionsmaxima der Farblösungen

Substanz	Lewis- bzw. Protonensäure	Lösungsmittel bzw. Lösungsmittel/Base	λ_{max} (mμ)
	BF_3	$CHCl_3$ o. CH_2Cl_2	460 (Kurve I)
			
Cis-trans-Isom.-Gemisch	HBr	AcOH / H_2O	509 (Kurve II)
Cis-Carbinol	HBr	AcOH / H_2O	509
Trans-Carbinol	HBr	AcOH / H_2O	509
Cis-trans-Isom.-Gemisch	BF_3	$CHCl_3$ o.CH_2Cl_2	473 (nach 5 Minuten : Kurve III)
"	BF_3	$CHCl_3$ o. CH_2Cl_2	510 (nach 30 Minuten: Kurve IV)
	H_2SO_4	AcOH	453 (Kurve V)
	HBr	AcOH / H_2O	510 (Kurve VI)

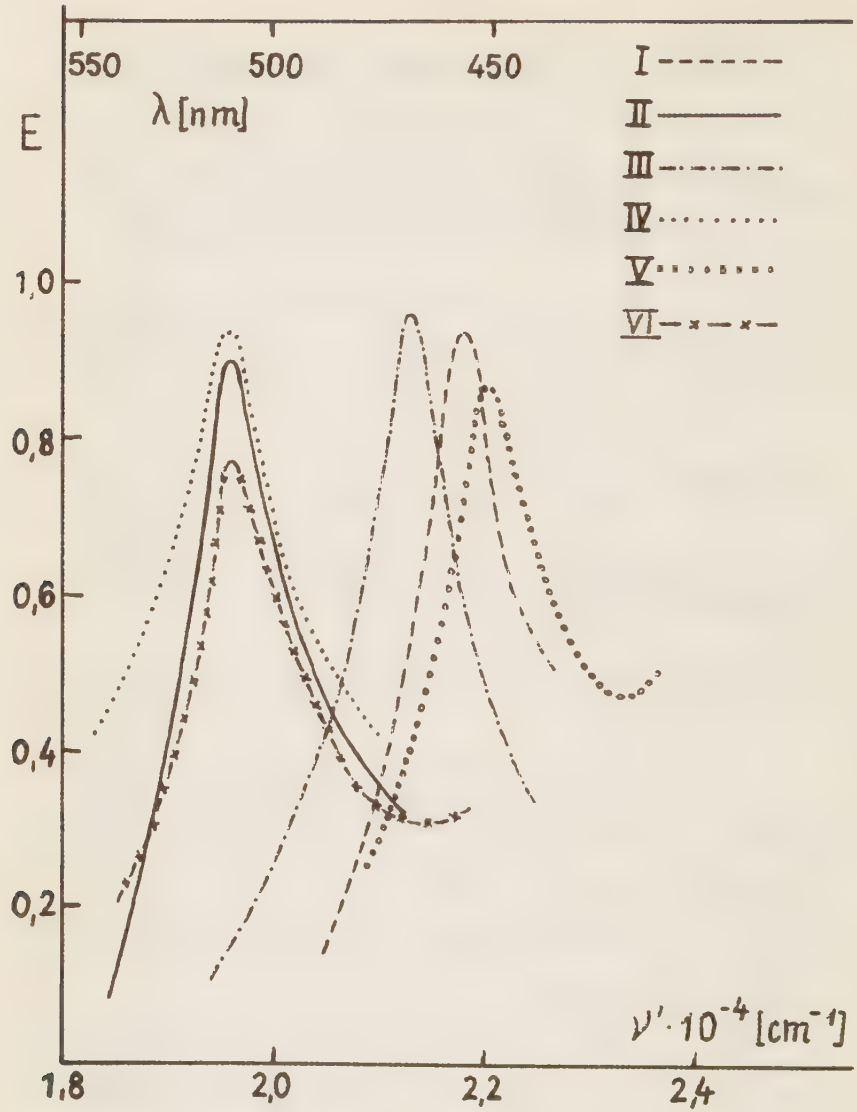


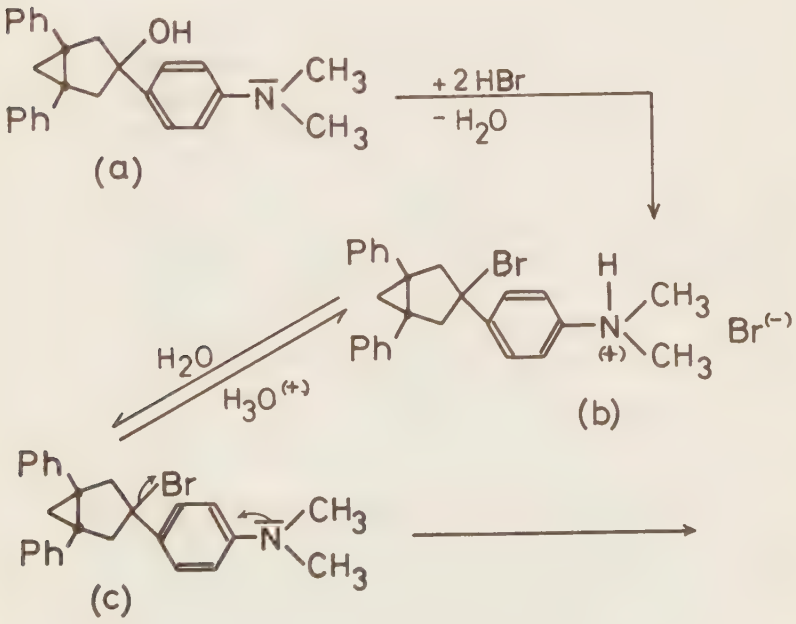
Abbildung 21

Erklärung siehe Tabelle I .

F. Diskussion der Ergebnisse

Aus den Reaktionen des 1.3.5-Triphenyl-3-bicyclo-[3.1.0]--hexanols sowie seines 3-p-Dimethylamino-Derivates mit Lewis- bzw. Protonensäuren in verschiedenen polaren Lösungsmitteln ist zu schließen, daß hier Lösungen stabilisierter, nicht-klassischer Carbenium-Kationen vorliegen.

Bei der Reaktion des 1.5-Diphenyl-3-(p-dimethylamino-phenyl)-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanols mit HBr/Eisessig/ Wasser kann folgender Reaktionsverlauf angenommen werden (Abb. 22) :



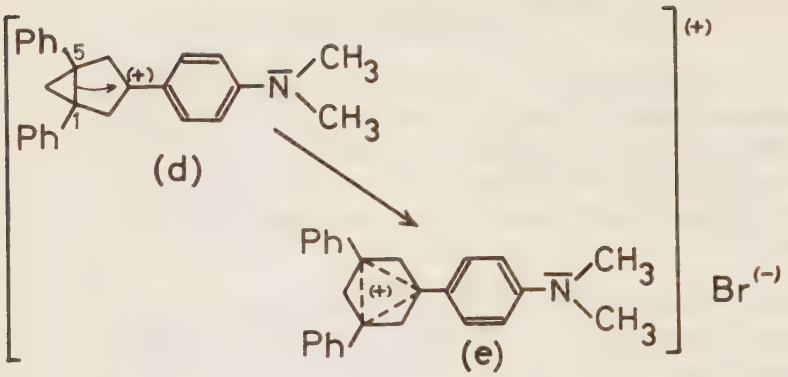


Abbildung 22

Das Carbinol (Abb. 22a) setzt sich mit überschüsssiger HBr in Eisessig unter Wasserabspaltung zu dem kovalenten Bromid-Hydrobromid (Abb. 22b) um. Beim Verdünnen mit Wasser (als Base) steht das Hydrobromid mit der freien Base (Abb. 22c) im Gleichgewicht. Der Elektronendruck, den die freie Dimethylaminogruppe als Donator über den Phenylring hinweg auf die C-Br-Bindung ausübt, negativiert diese derart, daß eine heterolytische Spaltung in Carbenium-Kation und Brom-Anion erfolgt (Abb. 22d). Gleichzeitig können die σ-Elektronen der 1.5-Bindung des Cyclopropanringes zur Oktettlücke hin überlappen, was eine Delokalisierung der positiven Ladung zum nicht-klassischen Carbenium-Kation zur Folge hat (Abb. 22e).

Es ist zunächst überraschend, daß das Trans-Isomere des Carbinols das gleiche Farbkation wie das Cis-Isomere (bzw. das Cis-Trans-Isomerengemisch) liefert, hatte doch Winstein [16] für das Trans-Isomere des in 1-,3- und 5-Stellung unsubstituierten Carbinols ein völlig anderes Verhalten gefunden (s. Einleitung). Allerdings hat

Winstein die Reaktionen sekundärer Carbinole bzw. ihrer Derivate untersucht. Diese Carbinole besitzen Wasserstoffatome in 1-, 3- und 5-Stellung, bei denen eine Resonanz mit dem Kation nicht möglich ist. In dieser Arbeit wird jedoch das Verhalten tertiärer Carbinole untersucht, deren Substituenten in 1-, 3- und 5-Stellung mit dem Carbenium-Kation in Wechselwirkung treten.

Tatsächlich entsteht aus dem Cis- sowie dem Trans-Isomeren des hier untersuchten Carbinols das gleiche Farbkation, wie durch Erhalt des gleichen Absorptionsmaximums und durch Rückführung (mit OH^--Ionen) in das gemeinsame Carbinol-Isomerengemisch vom Schmp.: 75-105° bewiesen wird. Wird ein Reaktionsverlauf über ein klassisches Kation der Abb. 23 angenommen und dieses wieder in das Carbinol überführt, so müßte, da das OH-Anion sich von zwei Seiten der Oktettlücke nähern kann, das Cis-Trans-Isomerengemisch vom Schmp.: 130-150° (erhalten durch Grignard-Reaktion aus dem bicyclischen Keton) zu erwarten sein (Abb. 23).

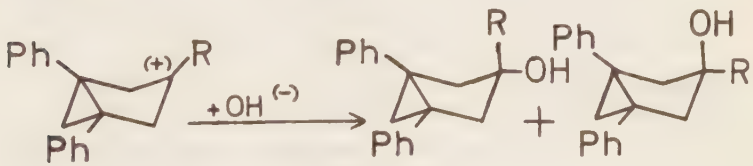


Abbildung 23

Dieses Cis-Trans-Isomerengemisch müßte sich ferner dünnschichtchromatographisch in zwei Komponenten auftrennen lassen. Tatsächlich wird jedoch ein Carbinol-Isomerengemisch vom Schmp.: 75-105° erhalten, welches sich dünnschichtchromatographisch in vier Komponenten auftrennen Läßt. Die Farbigkeit der erhaltenen Verbindung läßt sich weiterhin über ein klassisches Kation, wie in Abb. 24 formuliert, nicht erklären.

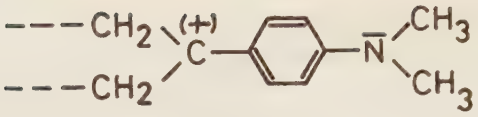


Abbildung 24

Diese Befunde führen zu dem Schluß, daß das erhaltene Carbinol-Isomerengemisch vom Schmp.: 75-105° ein Gemisch verschiedener OH-stellungs- und konformationsisomerer Carbinole darstellt, dessen Entstehung nur über ein nicht-klassisches Kation vom Typ Abb. 25a formuliert werden kann (Abb. 25):

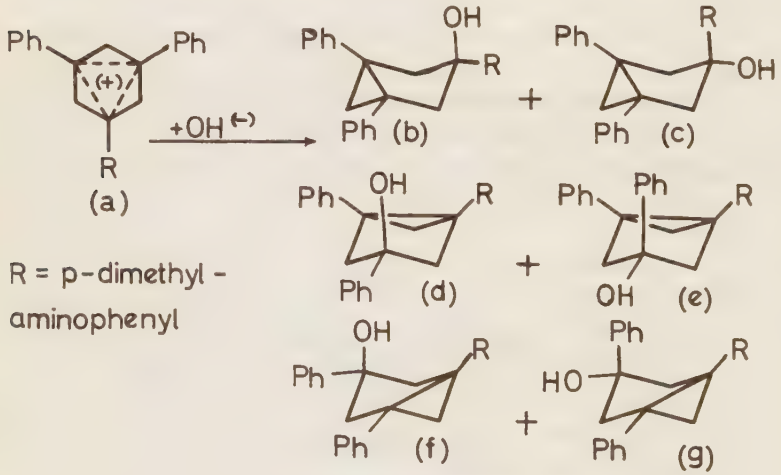


Abbildung 25

Es sind 4 Isomere zu erwarten (da 25d und f sowie 25e und g Antipoden sind), die bei der Dünnschichtchromatographie des Cis-Trans-Isomerengemisches gefunden werden. Zwei Isomere entsprechen in ihren R_F-Werten denen, die bei der Dünnschichtchromatographie des Cis-Trans-Isomerengemisches erhalten werden (Abb. 25b und c).

Die R_F-Werte der beiden anderen Isomeren liegen so dicht beieinander, wie dies auch bei dem an den Phenylresten unsubstituierten Carbinol (s. Abb. 25, R = C_6H_5) der Fall ist.

Bei der Reaktion des an den Phenylkernen unsubstituierten 1.3.5-Triphenyl-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanols mit Lewis-Säuren wie z.B.Bortrifluorid in polaren Lösungsmitteln entsteht das Analogon zum substituierten Trityl-Kation (Abb. 26). Hier kann bei der nachfolgenden

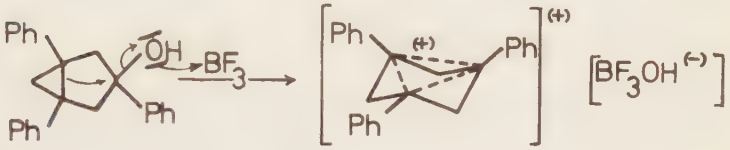


Abbildung 26

Reaktion mit OH^--Ionen nur das Ausgangscarbinol, das Cis-Trans-Isomerengemisch zurückerhalten werden, da alle drei Substituenten untereinander gleich sind.

Ueberraschend ist jedoch die gleiche Reaktion mit Bortrifluorid in unpolaren Lösungsmitteln. Da ein zumindest intermediär gebildetes Carbenium-Kation nicht solvatisiert werden kann, wirkt hier die Lewissäure, wie übrigens auch Acetylchlorid oder Thionylchlorid, nur dehydratisierend auf das Carbinol ein; gleichzeitig findet eine Oeffnung des Cyclopropanringes unter Hydridverschiebung und Bildung des 1.3.5-Triphenylcyclohexadiens als Zwischenprodukt statt (Abb. 27).

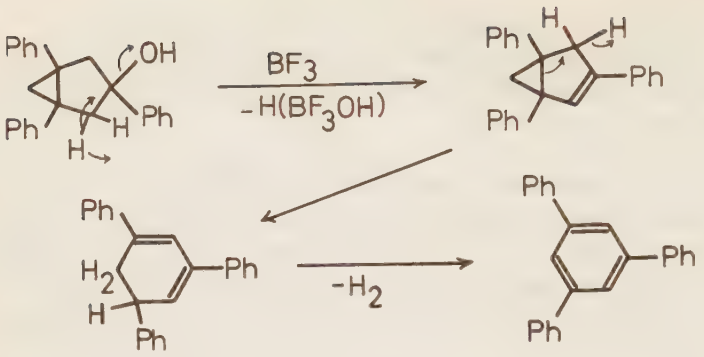


Abbildung 27

Von hoch arylierten Cyclohexadienen ist bekannt, daß sie sich leicht unter Dehydrierung aromatisieren [43, 44]. Dies würde die Wasserstoffentwicklung während der Reaktion sowie die ausschließliche Bildung des symmetrischen Triphenylbenzols erklären.

Bei der Reaktion des 1.5-Diphenyl-3-(p-dimethylamino-phenyl)-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanols mit Bortrifluorid als Lewis-Säure in polaren Lösungsmitteln entsteht vermutlich zu Anfang das System des an den Phenylkernen unsubstituierten, nicht-klassischen Carbenium-Kations, (wie in Abb. 26 formuliert), da das freie Elektronenpaar der Dimethylaminogruppe durch Bortrifluorid blockiert wird (Abb. 28). Erst bei Entquaternierung des Aminostickstoffs bzw. BF_3-Abspaltung in einer Zeitreaktion entsteht das durch die freie Dimethylaminogruppe zusätzlich resonanz-stabilisierte Kation (Abb. 28) (Abb. 28 siehe folgende Seite).

Vergleicht man die erhaltenen Extrema mit denen der Triphenylmethan-Analoga, so entspricht die Verschiebung des Absorptionsmaximums um ca. 50 mμ bei Einführung einer p-Dimethylaminogruppe (als Auxochrom) unge-

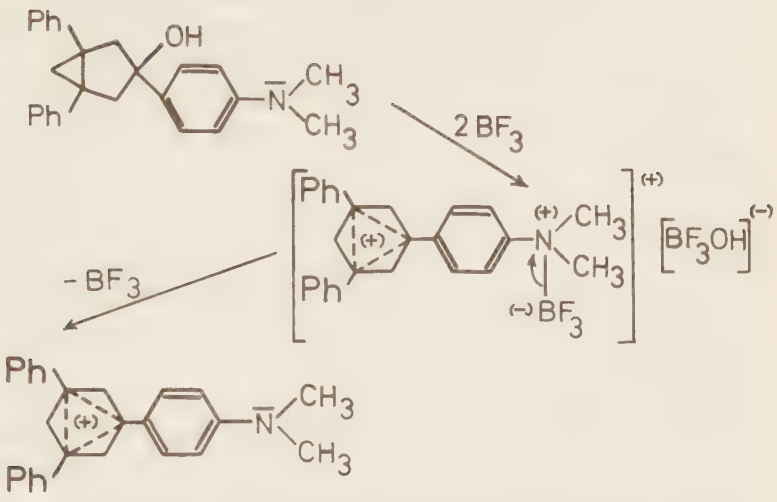
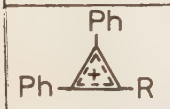
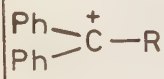
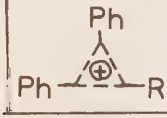


Abbildung 28

fähr dem Uebergang vom Trityl-Kation (431 mμ) zum Dimethylfuchsonimmonium-Kation (490 mμ) [45]. Ueberraschend ist indessen ihre Gesamtverschiebung zu längeren Wellen hin um ca. 20 - 30 mμ gegenüber den Triphenylmethanfarbstoffen (s. Tabelle II). Bereits Lewis [46] nahm auf Grund der sterischen Behinderung durch die Ortho-Protonen eine Propelleranordnung der drei Phenyl-Gruppen in den Triphenylmethanfarbstoffen an. Theilacker [47] diskutierte eine Anordnung, bei der zwei Phenylringe in einer Ebene liegen, zu der der dritte Phenylkern um ca 90° verdreht ist. Mit Hilfe eines DREIDING-Stereomodelles lassen sich die Kernabstände der Ortho-Protonen der Phenylgruppen abmessen. Sie betragen im nicht-klassischen Carbenium-Kation ca. 2,6 Å gegenüber

Tabelle II

	R λ_{max} (mμ)	
	$-C_6H_5$	$-C_6H_4-N(CH_3)_2$ (p)
	307	-
	431	490
	460	509

0,6 Å im Tritylkation. Der Cyclohexanring ist ferner soweit abgeflacht, daß die Phenylringe nahezu eben angeordnet sind (auch eine sterische Behinderung durch die Methylengruppen des Cyclohexanringes findet nicht statt). Dies bedeutet einen Gewinn an Mesomerieenergie. Ferner ist gegenüber dem Trityl-Kation das "π-Elektronengas" räumlich weiter auseinandergezogen. Diese beiden Faktoren könnten die Gesamtverschiebung der Absorptionsmaxima nach niedrigeren Frequenzen erklären.

Vergleicht man die Lage des Absorptionsmaximums des Triphenyl-trishomocyclopropenyl-Kations mit dem des klassischen, aromatischen 1.2.3-Triphenyl-cyclopropenyl-Kations (s. Tabelle II), so ergibt sich die überraschende Feststellung, daß das nicht-klassische Kation im wesentlich längerwelligeren Bereich absorbiert. Breslow [48] hat durch Messung der pK-Werte festgestellt, daß das 1.2.3-Tri-n-propylcyclopropenyl-Kation ebenso stabil ist wie das 1.2.3-Triphenylcyclopropenyl-Kation. Die Phenylreste beeinflussen also den aromatischen Zustand

des Cyclopropenyl-Systems nur wenig. Jede Verschiebung von Elektronen bedeutet daher eine Aufhebung des aromatischen Zustandes des Cyclopropenyl-Kations (nach einer Berechnung von Streitwieser, Roberts und Regan [53] mit einer Mesomerieenergie von ca.34 kcal/Mol stabilisiert). Aus der Lage des Absorptionsmaximums kann man schließen, daß Grund und Anregungszustand weit auseinanderliegen. Bei dem Tris-homocyclopropenyl-Analogon (Grundzustand,wie von Winstein und Piccolini [7] berechnet, mit ca. 14 kcal/Mol stabilisiert) ist die Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand wesentlich geringer, also scheinen die Phenylgruppen hierbei zur Mesomerie und damit Stabilisierung entscheidend beizutragen. Ueber die absolute Lage von Grund- und Anregungszustand kann natürlich keine Aussage gemacht werden.

Neben den bisher diskutierten Mechanismen zur Bildung eines nicht-klassischen Carbenium-Kations und der nachfolgenden Rückführung in ein Gemisch OH-stellungs- und konformations-isomerer Carbinole müssen jedoch noch weitere Mechanismen in Erwägung gezogen werden. So könnte z.B. das Carbinol durch die Lewis- bzw. Protonensäure zum Triphenylbicyclohexan (Abb. 29) dehydratisiert

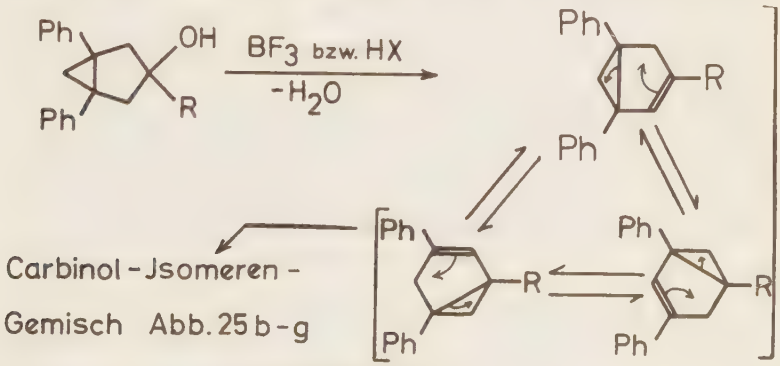


Abbildung 29

werden. Durch schnelle, reversible Valenzisomerisierung und Hydratation der olefinischen Doppelbindung wäre das gleiche OH-Stellungs- und Konformations-Isomerengemisch wie vorher beschrieben zu erhalten (Abb. 29). Ein solches Zwischenprodukt von Valenzisomeren könnte allerdings mit seinem Styrol-System die Farbigkeit der Verbindungen nicht erklären.

Weiterhin kann die Verteilung der Hydroxylgruppen über die fluktuierende Struktur eines klassischen Kations formuliert werden, wie sie Brown [4] z.B. für das 2-Norbornyl-Kation (s. Einleitung, Abb. 1a) vorschlägt (Abb. 30).

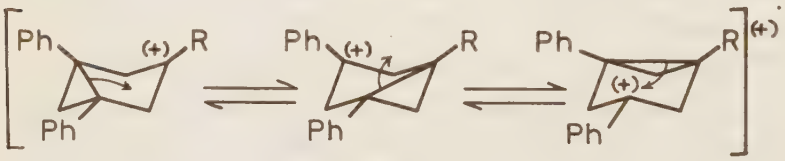
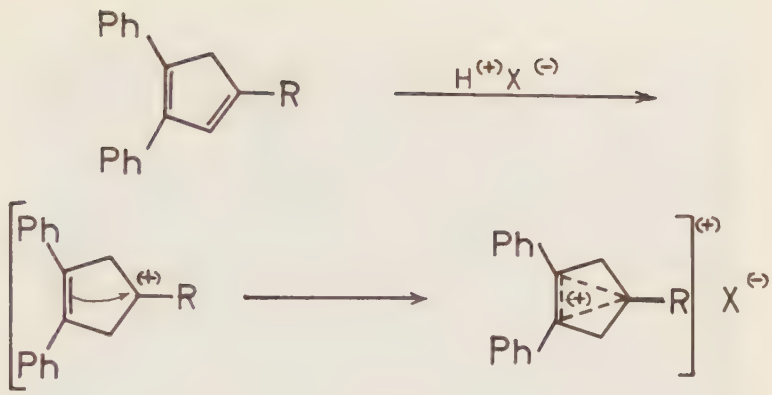


Abbildung 30

Ein solches Gleichgewicht von drei klassischen Kationen erklärt zwanglos die Verteilung der Hydroxylgruppen analog Abb. 25, aber wiederum nicht die Farbigkeit des erhaltenen Kations (s. Abb. 24).

Abschließend sollen die Reaktionen des 1.3.4-Triphenyl--1.3-cyclopentadiens sowie seines 1-p-Dimethylaminoderivats erörtert werden. Die Lagender Extrema sind nahezu gleich denen der nicht-klassischen Bicyclohexyl-Kationen. Die Bildung von Farbkationen könnte nach folgendem Mechanismus erklärt werden (Abb. 31):



Abbildunng 31

Durch Markownikow-Anlagerung eines Protons an die Doppelbindung des Diens, wie z.B. Gold [49] für die Protonisierung des 1.1-Diphenyläthylens vorschlug (s. auch die Formulierung von Pettit [21], Einleitung Abb.1lc sowie Abb. 1a), wird das klassische Kation gebildet. Gleichzeitig kann das π-Elektronenpaar der Cis-Stilbengruppe zur Oktettlücke hin überlappen, was eine Delokalisierung der positiven Ladung zur Folge hat. Hier läge demnach ein 'Bis-homocyclopropenyl-Kation' vor, wie es auch bei dem nicht-klassischen Anti-7-norbornyl-Kation (a. Einleitung, Abb. 3) und bei dem Bicyclo-[4.3.0]-nonenyl-Kation (s. Einleitung, Abb. 11d) auftritt. Bereits Winstein [50] und Hoffmann [51] haben auf die Möglichkeit eines solchen Kations hingewiesen. Ob hier tatsächlich nicht-klassische Strukturen vorliegen, wurde nicht näher untersucht.

Zum Schluß sei die Abbildung eines DREIDING-Stereomodells des nicht-klassischen 1.3.5-Triphenyl-3-bicyclo-[3.1.0]-hexyl-Kations wiedergegeben (Abb. 32).

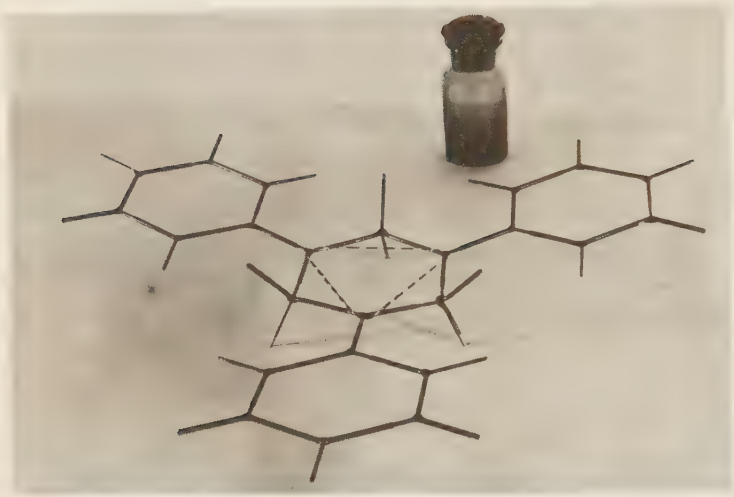


Abbildung 32

DREIDING-Stereomodell des
nicht-klassischen 1.3.5-Triphenyl-3-bicyclo-[3.1.0]-
-hexyl-Kations.

(Die gestrichelte Linie symbolisiert die delokalisierte 1.5-Bindung)

G. Präparative Vorschriften

Die hier angegebenen Ausbeuten entsprechen den Durchschnittswerten, wie sie sich aus mehreren Ansätzen ergaben. Die Schmelzpunkte wurden im KOFLER-Schmelzpunktapparat bestimmt und sind nicht korrigiert.

Allgemeines: Die IR-Spektren wurden mit einem LEITZ-Infrarotspektrographen vollautomatisch registriert. Die Substanzen lagen als KBr-Preßlinge vor (3mg Substanz auf 750 mg KBr). IR-Spektren s. Abb. 17 bis 20.

Die Spektren im sichtbaren und UV-Bereich wurden in einem BECKMAN-DK 2 -Spektrophotometer in Glas- bzw. Quarzküvetten der Schichtdicke 1 cm aufgenommen. Als Lösungsmittel für die UV-Spektren diente Chloroform oder (im kurzwelligen Bereich) Methanol.

a) Cis-1.2-diphenylcyclopropan-1.2-dicarbonsäuredimethylester:

In einem 250 ml Vierhalskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Innenthermometer wurden 2,9 g (0,12 Mol) Natriumhydrid in 50%iger Suspension in Mineralöl, durch mehrfaches waschen mit absolutem Toluol von diesem befreit, in 50 ml absolutem Toluol suspendiert und in die auf 70 - 80°C erhitzte Suspension eine Lösung von 0,1 Mol Atropasäureäthylester [54] und 0,1 Mol α-Chlorphenyl-essigsäureäthylester [55] in 30 ml absolutem Toluol zutropfen gelassen. Die an der Braunfärbung und Wasserstoffentwicklung erkennbare beginnende Reaktion wurde durch Regulieren der Zutropfgeschwindigkeit bei 70 - 80°C gehalten und nach Zugabe der Esterlösung durch 5 -stdg. Erhitzen auf 70 - 80°C beendet. In der noch heißen Reaktionsmischung wurde das überschüssige Natriumhydrid mit etwas Methanol zerstört, nach Kühlen in Eis und Verdünnen mit Aether die orga-

nische Phase mehrmals mit Wasser, 2 n HCl, Wasser und 5-%igem Natriumhydrogencarbonat gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der ölige Rückstand i.V. destilliert. Kp_{11-12} : 225-240°C bzw. $_{0.5}$ 160-170°C. Der erhaltene Cis-1.2-diphenylcyclopropan-1.2-dicarbonsäurediäthylester wurde ohne weitere Reinigung durch 4-stdg. Kochen mit 16 g KOH in 25 ml Wasser und 100 ml Aethanol verseift und die alkalische Lösung nach restloser Entfernung des Alkohols mehrfach ausgeäthert. Nach Ausblasen des Aethers mit Luft wurde die wässerige Phase angesäuert, die ausgefallene Cis-1.2-Diphenylcyclopropan-1.2-dicarbonsäure abfiltriert und nach Trocknen im Exsiccator aus Chloroform umkristallisiert. Farblose Nadeln vom

Schmp: 182-183°

$C_{17}H_{14}O_4$	(282,3)	Ber.	C 72.31% H 4,99%
		Gef.	C 72.23% H 4.85%

Der Dimethylester wurde durch Veresterung mit Diazomethan in methanolischer Lösung hergestellt und aus Methanol umkristallisiert. Lange Nadeln vom

Schmp.: 135°

$C_{19}H_{18}O_4$	(310.4)	Ber.	OCH_3 20.00%
		Gef.	OCH_3 19.79%

b) Cis-1.2-diphenyl-1.2-bis-hydroxymethylcyclopropan:

In einem 1-Liter-Kolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 3.8 g Lithiumaluminiumhydrid (0,1 Mol) sowie 0,1 g Lithiumhydrid in 300 ml absol. Aether suspendiert. Die Suspension wurde 1 Stunde lang unter Rühren am Rückfluß gekocht, zwischen Kolben und Rückflußkühler wurde ein Extraktionsapparat zur kontinuierlichen Extraktion geschaltet und aus

der Hülse im Laufe von 1-2 Stunden 15.5 g (0,1 Mol) Cis-1.2-diphenylcyclopropan-1.2-dicarbonsäuredimethylester durch den siedenden Aether herausgelöst. Die dicke Suspension wurde noch 3 Stunden gekocht und über Nacht stehen gelassen. Anschließend wurde sie unter Eiskühlung tropfenweise mit 15 ml Wasser zersetzt und die anorganischen Salze mit 100 ml 2n HCl unter Rühren in Lösung gebracht. Die ätherische Lösung wurde abgetrennt, die wässerige Phase noch einmal ausgeäthert und die vereinigten, ätherischen Phasen nacheinander mit 2n HCl, 2 x 100 ml Wasser, verdünnter Kaliumcarbonatlösung und 50 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wurde der Aether abdestilliert und der kristalline Rückstand aus Benzol/Ligroin (1/10) umkristallisiert. Eine Probe wurde zur Analyse zweimal aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Das Diol bildet feine lange Nadeln und ist leicht löslich in Benzol, Aethanol, heißem CCl_4 und heißem Ligroin, wenig in kaltem Ligroin und kaltem CCl_4.

Schmp.: 118-119°C
Ausbeute: 11,8 g = 92,9% der Theorie

$C_{17}H_{18}O_2$	(254.21)	Ber.	C 80.35%	H 7.08%
		Gef.	C 80.79%	H 6.67%

Das Bis-phenylurethan wurde wie üblich [52] durch 8-stdg. Kochen von 2.3 g Glykol mit 2.7 g Phenylisocyanat in Chloroform hergestellt und zweimal aus Chloroform umkristallisiert.

Fp: 179°c

$C_{31}H_{28}N_2O_4$	(492.23)	Ber.	N 5.69%
		Gef.	N 5.59%

Das Bis-3.5-dinitrobenzoat wurde wie üblich [52] hergestellt und aus Alkohol/Benzol (1/1) umkristallisiert.

Schmp.: 161-162°C

$C_{31}H_{22}N_4O_{12}$ (642.3) Ber. N 8.73%
Gef. N 8.36%

c) Bis-methansulfonat bzw. Bis-p-toluolsulfonat des Cis--1.2-diphenyl-1.2-bis-hydroxymethylcyclopropans:

In einem mit Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler und Innenthermometer versehenen 250 ml-Vierhalskolben wurden 10 g (0,04 Mol) Cis-1.2-diphenyl-1.2-bis--hydroxymethylcyclopropan in 60 ml abs. Aceton gelöst, 13.8 g (0,12 Mol) Methansulfochlorid zugegeben und unter Außenkühlung mit Methanol-Trockeneis bei -10°C Inentemperatur 30 ml abs. Pyridin im Laufe von 30 Min. zutropfen gelassen. Nach kurzer Zeit begannen sich Kristalle von Py·HCl abzuscheiden. Es wurde noch 6 Stdn. bei -10°C gerührt, wobei die Innentemperatur nie über -5°C ansteigen durfte. Das überschüssige Methansulfochlorid wurde durch Zutrofen von 10 ml Wasser bei -5°C während 30 Min. zerstört und die breiige Mischung auf fein zerstoßenes Eis gegossen. Der ausgefallene Sulfonsäureester wurde in Methylenchlorid aufgenommen und die Lösung mit eiskalter 25-proz. H_2SO_4, Wasser, 5-proz. $NaHCO_3$-Lsg. und Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wurde das Methylenchlorid im Vakuum bei einer Wasserbadtemperatur von höchstens 40°C möglichst vollständig abgezogen, der meist kristalline, manchmal aber auch ölige Rückstand mit abs. Aether digeriert und nochmals abgezogen. Der nun kristalline Rückstand wurde nochmals mit abs. Aether digeriert, abgesaugt und mit wenig abs. Aether zweimal nachgewaschen. Der Ester wurde 1 Std. i. Vak. über KOH getrocknet.

Schmp.: 86-87°C (Zers.)

Ueber Schwefelsäure zersetzt sich die Substanz rasch unter Schwarzfärbung, ebenso bei längerem Aufbewahren bei Zimmertemperatur; sie muß deshalb im Eisschrank aufbewahrt werden. Eine Probe wurde zur Analyse in wenig Methylenchlorid gelöst und mit Aether ausgefällt.

Ausbeute: 10.75g = 64.9% der Theorie

$C_{19}H_{22}S_2O_6$	(410.3)	Ber. C 55.83%	H 5.37%	S 15.63%
		Gef. C 55.70%	H 5.43%	S 15.15%

Der p-Toluolsulfonsäureester wurde analog mit 19 g (0.1 Mol) p-Toluolsulfochlorid dargestellt. Er fiel aus ätherischer Lösung in büschelförmigen Nadeln aus.

Schmp.: 88-89°C

Ausbeute: 8.4 g = 37.1% der Theorie

$C_{31}H_{30}S_2O_6$	(564.6)	Ber. C 65.92%	H 5.32%	S 11.35%
		Gef. C 65.94%	H 5.19%	S 11.45%

d) Cis-1.2-diphenyl-1.2-bis-chlormethylcyclopropan:

4.1 g (0,01 Mol) des obigen Methansulfonsäureesters bzw. 5.6 g(0.1Mol) des p-Toluolsulfonats wurden unter Rühren mit 2.1 g (0,05Mol) trockenem Lithiumchlorid in 50 ml abs. Aceton 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die anorganischen Salze wurden abgesaugt und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde in Aether aufgenommen und die äther. Phase mit Wasser, $NaHCO_3$-Lsg. und Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen und der ölige Rückstand in wenig Methanol aufgenommen. Das Dichlorid fiel rasch in feinen Nadeln aus. Da es ebenso wie der Sulfonsäureester sehr solvolyseempfindlich ist, muß es rasch abgesaugt werden. Eine Probe wurde zur Analyse rasch aus etwas Methanol umkristallisiert.

Fp: 138°C

Ausbeute: 1,95 g = 67.1% der Theorie

$C_{17}H_{16}Cl_2$ (291.2) Ber. C 70.09% H 5.49% Cl 24.39%
Gef. C 69.49% H 4.21% Cl 24.15%

Versuche, die entsprechenden Dibromide bzw. Dijodide mit Lithiumbromid bzw. Natriumjodid in Aceton herzustellen, mißlangen. Das Dijodid zersetzte sich sofort unter quantitativer Jodabscheidung, das Dibromid nach 30 Min. unter Bildung teeriger Produkte.

e) Cis-1.2-diphenylcyclopropan-1.2-diacetonitril:

1) 2.9 g (0,01 Mol) Cis-1.2-diphenyl-1.2-bis-chlormethylcyclopropan wurden mit 6.5 g Kaliumcyanid in 25 ml trockenem Dimethylsulfoxyd 2 Tage bei Zimmertemperatur gerührt. Aufarbeitung wie unten beschrieben.

2) 4.1 g (0.01 Mol) des obigen Methansulfonsäureesters wurden mit 6.5 g bei 110°C getrocknetem Kaliumcyanid in 25-30 ml trockenem DMSO in einer gut verschlossenen Flasche suspendiert und 2 Tage auf der Maschine geschüttelt. In den ersten 30 Min. trat leichte Erwärmung sowie Erstarren des Inhalts ein. Nach 2 Stdn. erkaltete die Mischung und verflüssigte sich wieder. Die hellbraune Reaktionslösung wurde in 200 ml Wasser gegossen und zweimal mit 100 ml Aether/Benzol (1/1) extrahiert. Die organische Phase wurde mehrmals mit Wasser , 5n HCl, Wasser, $NaHCO_3$-Lösung und Wasser ausgeschüttelt. Das Lösungsmittel wurde nach Trocknen über $MgSO_4$ i.Vak. abdestilliert und der teils kristalline, teils ölige Rückstand aus Benzol/Diisopropyläther (1/8) umkristallisiert.

Schmp.: 114-115°C

Ausbeute: 2.62 g = 96.9% der Theorie

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, wenig löslich in Diisopropyläther, siedendem Diäthyläther und Ligroin.

$C_{19}H_{16}N_2$ (272,1) Ber. C 83.85% H 5.88% N 10.29%
Gef. C 83.98% H 5.90% N 10.39%

f) Cis-1.2-diphenylcyclopropan-1.2-diessigsäure:

5.4 g (0,02 Mol) Cis-1.2-diphenylcyclopropan-1.2-diacetonitril wurden durch 12-stg. Kochen mit einer Lösung von 6 g KOH in 20 ml Wasser und 60 ml Aethylenglykol verseift. Die alkalische Lösung wurde mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt, ausgeäthert und mit Aktivkohle geklärt. Die beim Ansäuern mit verd. HCl erhaltene Säure wurde aus Benzol/Diisopropyläther umkristallisiert.

Schmp.: 198-199°C

Ausbeute: 5.8 g = 93.6% der Theorie

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Benzol, wenig löslich in Aether und kaltem Benzol.

$C_{19}H_{18}O_4$ (310.5) Ber. C 73.65% H 5.80%
Gef. C 73.45% H 5.79%

Der p-Bromphenacylester wurde wie üblich [52] dargestellt und aus Methanol/Butanon (2/1) umkristallisiert.

Schmp.: 175-176°C

$C_{35}H_{28}O_6Br_2$ (704.2) Ber. C 59.70% H 3.98% Br 22.72%
Gef. C 59.42% H 4.02 Br 22.51%

Der Methylester wurde durch Veresterung mit Thionylchlorid-Methanol oder Diazomethan hergestellt und aus Benzol/Cyclohexan (1/10) umkristallisiert.

Schmp.: 129°C

$C_{21}H_{22}O_4$ (338.0) Ber. C 74.56% H 6.52% OCH_3 18.36%
Gef. C 74.76% H 6.28% OCH_3 18.30%

Der Aethylester wurde durch Veresterung mit Thionylchlorid-Aethanol sowie azeotrope Destillation mit Toluol und etwas p-Toluolsulfonsäure als Katalysator dargestellt. Umkristallisation erfolgte aus Benzol/Ligroin.

Schmp.: 131°C

$C_{23}H_{26}O_4$ (366.3) Ber. C 75.44% H 7.11% OC_2H_5 24.61%
Gef. C 75.41% H 7.20% OC_2H_5 24.15%

g) 1.5-Diphenyl-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanon:

Zu einer Suspension von 1.4 g (0,06 Mol) Natriumpulver in 30 ml trockenem Toluol wurden 9.7 g (0,03 Mol) Cis-1.2-diphenylcyclopropan-1.2-diessigsäuremethylester gegeben und langsam unter Rühren und schwachem Durchleiten eines Stickstoffstroms auf 110°C erhitzt (Oelbad). Bei Zugabe einiger Tropfen abs. Methanols begann eine heftige Reaktion; die Mischung wurde rotbraun und viskos. Es wurden noch 20 ml abs. Toluol zugegeben, um gutes Rühren zu ermöglichen. Die Mischung wurde noch 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, mit etwas Methanol die Natriumreste aufgelöst und nach dem Erkalten in 10-proz. eiskalte Essigsäure gegossen. Die organische Phase wurde mit etwas Aether verdünnt und mit Wasser , $NaHCO_3$-Lös. und Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde nach Trocknen über $MgSO_4$ i.Vak. abgezogen und der braune, ölige Rückstand des 1.5-Diphenyl-2-äthoxycarbonyl-3--bicyclo-[3.1.0]-hexanons in eiskalter, verdünnter Natronlauge gelöst. Die alkalische Lösung wurde 2 mal ausgeäthert, nochmals mit Aether überschichtet und der Ketoester durch Ansäuern mit eiskalter, verd. HCl wieder in den Aether überführt. Der Aetherextrakt wurde mit Wasser, $NaHCO_3$-Lös. und Wasser gewaschen und das Lösungs-

mittel nach Trocknen über $MgSO_4$ i.Vak. abdestilliert. Der zurückbleibende, ölige, hellgelbe β-Ketoester konnte nicht kristallin erhalten werden. Bei Destillation im Hochvakuum zersetzte er sich unter Schwarzfärbung. Mit Eisen-III-chlorid gab er in 80-proz. Aethanol eine dunkelgrüne Farbe. Das IR-Spektrum zeigte als Film eine schwache OH-Absorption bei 3460 cm^{-1}, die Carbonylabsorption erschien als scharfe Bande bei 1750 und 1720 cm^{-1}, die Cyclopropandeformationsschwingungbei 1020 cm^{-1}. Der Ester wurde sofort weiterverarbeitet.

Ausbeute: 5.6 g roher Ester

28.2 g (0.17 Mol) Bariumhydroxyd wurden in 100 ml siedendem Wasser teils suspendiert, teils gelöst. Der oben erhaltene β-Ketoester wurde in 200 ml Aethanol gelöst und in einem Zuge unter Rühren zu der erkalteten Bariumhydroxydsuspension zugegeben. die trübe Suspension wurde nun 12 Stdn. unter Rühren am Rückfluß erhitzt, erkalten gelassen und mit ca. 20 ml konz. HCl angesäuert. Es trat lebhafte CO_2-Entwicklung ein, die nach kurzem Erwärmen im Wasserbad beendet war. Die Mischung wurde mit Wasser verdünnt und zweimal mit 250 ml Aether/Benzol (1/1) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser, $NaHCO_3$-Lös. und Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der resultierende, kristalline Rückstand aus Benzol-Ligroin (1/5) umkristallisiert. Es erwies sich als notwendig, das erhaltene Keton vom Fp: 128 - 133°C über das Semicarbazon zu reinigen. Dazu wurden 5 g des rohen Ketons in 200 ml heißem Aethanol gelöst, die aus 5 g Semicarbazidhydrochlorid wie üblich [52] hergestellte Lösung des freien Semicarbazids in 500 ml 60-proz. Aethanol zugegeben und 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von etwas

Aktivkohle wurde heiß filtriert. Aus der Lösung schieden sich nach dem Erkalten feine, lange Nadeln ab, die aus 50-proz. Aethanol mit etwas Aktivkohle umkristallisiert wurden. Das reine Semicarbazon wurde in wenig halbkonz. HCl aufgelöst; aus der Lösung schied sich schon nach kurzer Zeit das Keton ab. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Benzol/Ligroin (1/5) umkristallisiert.

Schmp.: 134-135°C

Ausbeute: 2.6g = 36% der Theorie (von Diessigsäureester ausgehend)

$C_{18}H_{16}O$ (248.2) Ber. C 87.22% H 6.45%
Gef. C 87.72% H 6.02%
Mol-Gew. 250 ±5 (kryoskop. in Benzol)

Das Semicarbazon wurde wie oben beschrieben dargestellt und gereinigt:

Schmp.: 200°C

$C_{19}H_{19}N_3O$ (305.) Ber. C 74.38% H 6.36% N 14.05%
Gef. C 74.50% H 6.61% N 14.24%

Das 2.4-Dinitrophenylhydrazon wurde wie üblich [52] dargestellt und aus Alkohol/Essigester (2/1) umkristallisiert.

Fp: 183°

$C_{24}H_{20}N_4O_4$ (428,4) Ber. C 67.25% H 4.67% N 13,08%
Gef. C 68.05% H 4.84% N 13.33%

h) 1.5-Diphenyl-2-cyan-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanonimin:

Eine Lösung von Phenyllithium wurde hergestellt, indem 3.5 g (0,5 Mol) Lithium in einem 250 ml Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Stickstoffeinleitungsrohr in 100 ml abs. Aether in kleinen Schnitzeln eingetragen wurden. Aus dem Tropf-

trichter wurden 25.2 g (0.16 Mol) = 16.86 ml) Brombenzol zutropfen gelassen. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch 1 Std. am Rückfluß erhitzt und durch Glaswolle in einem mit Stickstoff ausgespülten 500 ml Dreihalskolben filtriert. Unter Kühlung mit Eis wurden 43 ml mit 100 ml abs. Äther verdünntes N-Methylanilin zufließen gelassen, 30 Min. am Rückfluß gekocht und in diese orangerote, äther. Lösung von N-Methylanilinlithium im Laufe von 3 Stdn. aus der Extraktionshülse 10.8 g (0.04 Mol) Cis-1.2-diphenyl-cyclopropan-1.2--diacetonitril zugegeben. Die rote Reaktionslösung wurde noch 3 Std. am Rückfluß gekocht, nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser zersetzt und die äther. Phase mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Aus der äther. Phase wurde das N-Methylanilin mit der stöchiometrischen Menge kalter, verd HCl extrahiert, mit Wasser, $NaHCO_3$-Lös. und Wasser gewaschen und nach Trocknen über $MgSO_4$ der Aether i.Vak. abgezogen. Bereits beim Einengen kristallisierte das Ketiminonitril aus und wurde aus n-Propanol umkristallisiert. Es bildete intensiv gelbe Nadeln vom

Schmp.: 148-149°C

Ausbeute: 9.3 g = 85.5% der Theorie

$C_{19}H_{16}N_2$ (272.3) Ber. C 83.85% H 5.88% N 10.29%
Gef. C 84.22% H 5.21% N 10.27%

i) <u>1.5-Diphenyl-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanon:</u>

Das 1.5-Diphenyl-2-cyan-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanonimin verseifte schon bei kurzem Kochen mit verd. HCl in Eisessig. Dabei war es nicht möglich, die Zwischenstufe des β-Cyanketons zu fassen. Bereits in kalter verd. HCl wurde die Cyangruppe verseift. 5.4g (0.02 Mol) des Ketiminonitrils wurden in 20 ml Eisessig gelöst und 10 ml halbkonz. HCl zugegeben. Bereits bei

leichtem Erwärmen verschwand die gelbe Farbe des Ketiminonitrils vollständig. Die Lösung wurde noch 5 Min. am Rückfluß gekocht und noch heiß mit 20 ml Wasser verdünnt. Beim Erkalten kristallisierte das Keton aus. Umkristallisation aus Benzol/Ligroin (1/5) ergab bereits das reine Keton vom Fp: 134-135°C, das sich durch Mischschmelzpunkt, gleiche Analysenwerte und IR-Spektrum mit dem aus Cis-1.2-diphenylcyclopropanessigsäuremethylester durch DIECKMANN-Kondensation erhaltenen Keton als identisch erwies.

k) 1.3.5-Triphenyl-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanol (Isomerengemisch)

Aus 1.4 g (0.2 Mol) Lithiumschnitzeln und 9.5 g (0.061 Mol) = 6.4 ml Brombenzol wurde in 50 ml abs. Aether wie üblich eine Phenyllithiumlösung bereitet. Nach Filtrieren durch Glaswolle in einen mit Stickstoff gespülten Kolben wurde unter Rühren und durchleiten eines schwachen Stickstoffstromes eine Lösung von 5 g (0.02 Mol) 1.5-Diphenyl-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanon in 50 ml. abs. Tetrahydrofuran zu der siedenden Phenyllithiumlösung zugetropft. Die hellbraune Reaktionsmischung wurde noch 2 Std. unter Rühren am Rückfluß gekocht, unter Außenkühlung mit Eis vorsichtig mit Wasser zersetzt und die org. Phase mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wurde der Aether i.Vak. abgezogen. Der ölige Rückstand kristallisierte beim Anreiben mit Ligroin durch und wurde mehrmals aus Benzol/Ligroin (1/10) umkristallisiert. Selbst nach mehrmaligem Umkristallisieren, auch aus Tetrachlorkohlenstoff, änderte sich das Schmelzintervall nicht.

Schmp.: 120-145°C

$C_{24}H_{22}O$	(326.3)	Ber.	C 88.35%	H 6.75%
		Gef.	C 88.30%	H 6.69%

Eine analytische, dünnschichtchromatographische Trennung auf Aluminiumoxyd ergab bei 10 cm Gesamtlaufstrecke völlige Einheitlichkeit des Carbinols. Bei 23 cm Gesamtlaufstrecke ergab sich eine schwache Aufspaltung in 2 Flecken, die indessen zur präparativen Trennung nicht ausreichte.

R_F-Werte: 0.55 (Benzol); 0.88 und 0.92 (Benzol/Chloroform, 1/1) bei 23 cm Laufstrecke auf 0.3 mm Al_2O_3 GF_{254} (MERCK)

Der gleiche Ansatz wie beschrieben wurde wiederholt, diesmal jedoch das Keton zu der mit Methanol-Trockeneis auf -75°C abgekühlten Phenyllithiumlösung zutropfen gelassen. Der Ansatz wurde in der Kältemischung auftauen gelassen und wie oben aufgearbeitet. Es ergab sich keine unterschiedliche Intensität der Flecken bei dünnschichtchromatographischer Trennung.

Das Carbinolisomerengemisch fluoresziert sehr stark bläulich in alkohol. Lösung.

Zur groben Bestimmung des bei der Reaktion mit Bortrifluorid in ätherischer Lösung entstehenden Wasserstoffs wurden in einem 100 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr 32.6 mg des Carbinols in 20 ml Aether gelöst. Der Kolben wurde solange mit Kohlendioxyd durchgespült, bis in einem zu einer Stickstoffbestimmungsapparatur nach DUMAS gehörenden Azotometer keine Luftblasen mehr aufstiegen. Der dabei ausgeblasene Aether wurde über den Tropftrichter ergänzt. Dann wurden ca 20 ml Bortrifluorid-Aetherat tropfenweise zugegeben und der entstehende Wasserstoff über KOH aufgefangen. CO_2 wurde noch solange durchgeleitet bis im Azotometer wieder Mikrobläschen auftraten.

Ber. 2.45 ml H_2 ; Gef. 2.61 ml H_2 = 106.5% d.Theorie

1) Cis- und Trans-1.5-Diphenyl-3-(p-dimethylaminophenyl)--3-bicyclo-[3.1.0]-hexanol:

Aus 1.4 g (0.2 Mol) Lithiumschnitzeln und 12 g p-Bromdimethylanilin wurde in 75 ml abs. Aether wie üblich eine äther. Lösung von p-Dimethylaminophenyllithium bereitet. Zu der durch Glaswolle in einen stickstoffgespülten Dreihalskolben filtrierten Lösung wurde unter Rühren , Durchleiten eines schwachen Stickstoffstromes und Kochen am Rückfluß eine Lösung von 5 g (0.02 Mol) 1.5-Diphenyl-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanon in 50 ml abs. Tetrahydrofuran zutropfen gelassen. Nach 2 stdg. Kochen am Rückfluß wurde die Mischung unter Außenkühlung mit Eis vorsichtig mit Wasser zersetzt, die org. Phase abgetrennt und ohne zu trocknen der Aether i.Vak. abdestilliert. Zur Entfernung des überschüssigen Dimethylanilins wurde das resultierende ölige Produkt bei 12 mm Hg mit Wasserdampf destilliert. Wurde die Wasserdampfdestillation bei Normaldruck durchgeführt, so zersetzte sich die Substanz unter Braunfärbung. Als kein Dimethylanilin mehr überging, wurde das Carbinol ausgeäthert, die äther. Lösung mit Wasser mehrmals gewaschen und nach Trocknen über $MgSO_4$ i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde aus Benzol/Ligroin (1/3) umkristallisiert.

Schmp.: 130-150°C

$C_{26}H_{27}NO$ (369.4) Ber. C 84.55% H 7.31% N 3.79%
Gef. C 84.52% H 7.34% N 3.69%

Das Carbinol-Isomerengemisch zeigte in alkohol. Lsg. starke gelbe Fluoreszenz. Mehrfache Umkristallisation, auch aus anderen Lösungsmitteln, ergab keine Depression des Schmelzintervalls. Die Carbinole sind lichtempfindlich. Die nachfolgenden Trennungsoperationen wurden im Dunkeln ausgeführt.

Eine dünnschichtchromatographische Analyse auf

Aluminiumoxyd ergab bei kurzer Gesamtlaufstrecke (10 cm) Einheitlichkeit des Produktes; bei 24 cm Laufstrecke jedoch trennte es sich recht gut.

R_F - Werte: 0.80 und 0.89 (Chloroform); 0.80 und 0.92 (Methylenchlorid)

Die präparative, dünnschichtchromatographische Trennung wurde auf 2 mm dicken Aluminiumoxydschichten HF_{254} (MERCK - Darmstadt) durchgeführt. Beschichtet wurde auf 25 x 25 cm Glasplatten mit einem Beschichtungsgerät der Fa. DESAGA - Heidelberg. Nach der üblichen Lufttrocknung des anfangs feuchten Adsorbens wurde 12 Stdn. bei 110°C aktiviert; auf gleichmäßige Schichtdicke wurde peinlichst geachtet. Insgesamt 1 g des Isomerengemisches wurde in 50 mg - Portionen in konz. Methylenchlorid-Lösung mit einer Injektionsspritze (1 ml Inhalt) mit Druckluft auf das Adsorbens gleichmäßig aufgetragen. Je zweimal 10 der so behandelten Platten wurden, durch kleine Papprahmen voneinander getrennt, in zwei Kammern mit Methylenchlorid, dem einige Tropfen Triäthylamin zugesetzt waren, chromatographiert. Nach Kennzeichnung der beiden Zonen unter der UV-Lampe wurde das Adsorbens mit einem mit einem dünnen Spatel abgehoben und in kleinen Portionen auf einer Säule mit Aceton extrahiert. Die eingedampften Acetonextrakte ergaben 342 mg 'Trans'-Carbinol sowie 306 mg 'Cis'-Carbinol. Da eine dünnschichtchromatographische Prüfung noch keine Einheitlichkeit ergab, wurde die gesamte Trennungsoperation mit den beiden Isomeren auf je 10 Platten wiederholt und jeweils der untere bzw. obere Rand der Adsorptionszone 'abgeschnitten'. Extraktion mit p.A. Aceton und Eindampfen ergab nach Umkristallisation aus Benzol/Ligroin 121 mg 'Trans'-Carbinol und 87 mg 'Cis'-Carbinol.

'Trans'-1.5-Diphenyl-3-(p-dimethylaminophenyl)-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanol:

Schmp.: 175°C

$C_{26}H_{27}NO$ (369.4) Ber. C 84.55% H 7.31% N 3.79%
Gef. C 84.45% H 7.25% N 3.96%

'Cis'-1.5-diphenyl-3-(p-dimethylaminophenyl)-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanol:

Schmp.: 163°C

$C_{26}H_{27}NO$ (369.4) Ber. C 84.55% H 7.31% N 3.79%
Gef. C 84.69% H 7.31% N 3.63%

300 mg des Isomerengemisches vom Schmp.: 130-150°C wurden in 10 ml HBr/Eisessig (15-proz.) gelöst, 10 Min. stehengelassen und mit 50 ml gesätt. alkohol.KOH versetzt. Der Alkohol wurde nach Verdünnen mit Wasser i.Vak. abgezogen, ausgeäthert und die mit Wasser gewaschene und getrocknete äther. Lösung i. Vak. eingedampft. Nach Umkristallisation des gelblichen Rückstandes aus Benzol/Ligroin ergab sich ein Isomerengemisch vom Schmp.: 75-105°C, welches sich dünnschichtchromatographisch in 4 Flecken aufspalten ließ.

R_F-Werte: 0.80; 0.89, 0.93 und 0.96 (Chloroform)

Die gleiche Umsetzung wurde mit je 30 mg 'Cis- und 'Trans'-Carbinol durchgeführt und in beiden Fällen das Isomerengemisch vom Schmp.: 75-105°C erhalten. Ein Mischschmelzpunkt aller 3 Reaktionsprodukte ergab keine Depression des Schmelzintervalls.

Gemisch der 4 stellungs- und konformationsisomeren Carbinole:

$C_{26}H_{27}NO$ (369.4) Ber.C 84.55% H 7.31% N.3.79%
Gef. C 85.03% H 7.34% N 3.66%

m) 3.4-Diphenyl-4-chlor-Δ^2-cyclopentenon-(1): [35,36]

100 g (0,4 Mol) Anhydracetonbenzil [34] wurden mit 400 ml Acetylchlorid 8 Stdn. im Wasserbad bei 30-35°C gerührt. Die Wasserbadtemperatur mußte dabei sehr genau eingehalten werden. Die dunkelrotbraune Reaktionsmischung wurde über Nacht in fließendem Wasser gekühlt. Ueberschüssiges Acetylchlorid und Essigsäure wurden i. Vak. abdestilliert und nach Zugabe von 150 ml Ligroin über Nacht im Eisschrank auskristallisieren gelassen. Das erhaltene Produkt wurde abgesaugt und mit Benzol/Ligroin und Petroläther gewaschen. Es war genügend rein für die Weiterverarbeitung.

Schmp.: 114-115°C (Lit. 117°C)

Ausbeute: 59 g = 55% der Theorie

n) 3.4-Diphenyl-Δ^3-cyclopentenon-(1): [36]

75 g (0.28 Mol) 3.4-Diphenyl-4-chlor-Δ^2-cyclopentenon-(1) wurden in einem 4 l Dreihalskolben in 1.5 l Äther/Benzol (2/1) in der Hitze gelöst, 150 ml Eisessig und anschließend in kleinen Portionen unter kräftigem Rühren 600 g Zinkstaub zugegeben. Bei den ersten Portionen reagierte die Mischung sehr heftig. Anschließend wurde noch 45 Min. gerührt, der Zinkstaub abgesaugt und dieser sehr gut mit Aether/Benzol ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden mehrmals mit Wasser und bis zur alkalischen Reaktion mit verd. Sodalösung gewaschen. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der kristalline Rückstand 2 mal aus Benzol/Ligroin umkristallisiert.

Schmp.: 145-146°C (Lit. 146-147°C)

Ausbeute: 52 g = 8o.8% der Theorie

Bei Aufarbeitung und Umkristallisation wurde peinlich auf Abwesenheit von H^+-Ionen geachtet. Bei einem Umkristallisationsversuch aus zurückgewonnenem HCl-hal-

tigem Tetrachlorkohlenstoff lagerte sich die Substanz in das Δ^2-Isomere vom Schmp.: 110°C um.

o) 1.3.4-Triphenyl-1.3-cyclopentadien:

Aus 3.6 g Lithium und 32 g Brombenzol in 100 ml Aether wurde wie üblich eine Phenyllithiumlösung bereitet. In diese Lösung wurde nach Filtrieren durch Glaswolle einem leichten Stickstoffstrom entgegen 25 g 3.4-Diphenyl-Δ^3-cyclopentenon-(1) eingetragen. Nach der sofort erfolgten Auflösung wurde noch 30 Min. unter Rückfluß gekocht, unter Eiskühlung vorsichtig mit Wasser zersetzt und die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Bereits bei dieser Aufarbeitung dehydratisierte das 1.3.4-Triphenyl-Δ^3-cyclopentenol-(1). Ein Versuch, durch SIMMONS-SMITH-Reaktion mit Methylenjodid und Zink/Kupfer-Katalysator zum Cis-1.3.5--Triphenyl-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanol zu gelangen, mißlang. Beim leichten Erwärmen auf 40°C in alkoholischer Lösung dehydratisierte das Carbinol zum Dien, welches aus der Lösung auskristallisierte.

Schmp.: 147°C (Lit. [38] 147°C)

p) 3.4-Diphenyl-1-(p-dimethylaminophenyl)-1.3-cyclopentadien:

Zu der wie üblich aus 3.6 g Lithium und 40 g p-Bromdimethylanilin in 100 ml Aether bereiteten und filtrierten p-Dimethylaminophenyllithiumlösung wurde wie oben beschrieben 25 g 3.4-Diphenyl-Δ^3-cyclopentenon gegeben und aufgearbeitet. Das intermediär gebildete 3.4-Diphenyl-1-(p-dimethylaminophenyl)-Δ^3-cyclopentenol-(1) dehydratisierte noch rascher als das unsubstituierte Carbinol. Das Dien konnte nach Abdestillieren des Lösungsmittels durch Anreiben des öligen Rückstandes mit Alkohol erhalten und aus Essigester/Ligroin

oder Aethanol umkristallisiert werden.

Schmp.: 174-175°C

Ausbeute: 18 g = 51% der Theorie

$C_{25}H_{23}N$ (337.3) Ber. C 89.25% H 6.8% N 4.15%
Gef. C 89.48% H 6.1% N 4.15%

H. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese des 1.3.5-Triphenyl-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanols und des 1.5-Diphenyl-3--(p-dimethylaminophenyl)-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanols beschrieben. Die Synthese verläuft über folgende, bisher nicht literaturbekannte Substanzen:

1) Cis-1.2-Diphenylcyclopropan-1.2-dicarbonsäure und deren Dimethylester,
2) Cis-1.2-Diphenyl-1.2-bis-hydroxymethylcyclopropan und dessen Di-methansulfonat bzw. Di-p-toluolsulfonat,
3) Cis-1.2-Diphenyl-1.2-bis-chlormethylcyclopropan,
4) Cis-1.2-Diphenylcyclopropan-1.2-diacetonitril,
5) Cis-1.2-Diphenylcyclopropan-1.2-diessigsäure und deren Dimethylester,
6) 1.5-Diphenyl-2-cyan-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanonimin
7) 1.5-Diphenyl-3-bicyclo-[3.1.0]-hexanon

Die Konstitution aller Verbindungen wurde durch Derivate, Analysen sowie IR- und UV-Spektren gesichert.
Die Reaktionen der Bicyclohexanole mit Protonen- oder Lewis-Säuren zu stabilisierten, verbrückten, nicht-klassischen Tris-homocyclopropenyl-Kationen werden beschrieben.

Die Struktur dieser Kationen wird durch folgende Befunde gesichert:

1) Die aus den verschiedenen isomeren Carbinolen zugänglichen Farbkationen haben identische Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich.
2) Die positive Ladung der Farbkationen ist delokalisiert, denn bei der Umsetzung der Farbkationen mit OH^--Ionen entsteht ein Isomerengemisch der Ausgangscarbinole.

Die Bildung von Carbenium-Kationen oder Zwischenprodukten anderer Struktur über weitere Reaktionswege wird ausgeschlossen.
Die Umsetzung des 1.3.4-Triphenyl-1.3-cyclopentadiens und des 3.4-Diphenyl-1-(p-dimethylaminophenyl)-1.3-cyclopentadiens

mit Protonensäuren führt zu farbigen Verbindungen, deren Absorptionsspektren im sichtbaren Gebiet das Vorliegen von stabilisierten Bis-homocyclopropenyl-Kationen wahrscheinlich machen.

K. Literaturhinweise

1) P.v.RAGUE SCHLEYER, J.Amer.chem.Soc. 86, 1856 (1964)
2) P.V.RAGUE SCHLEYER, J.Am. chem.Soc. 86, 1854 (1964)
3) W.HUECKEL, J.Prakt.Chem. 29(4), 27 (1965)
4) H.C.BROWN, F.J.CHLOUPEK, J.Am.chem.Soc. 86, 1246 (1964)
5) S.WINSTEIN, M.SIMONETTA, J.Amchem.Soc . 76, 18 (1954)
6) S.WINSTEIN, H.M.WALBORSKY, K.C.SCHREIBER J.Amer.chem.Soc. 72, 5795 (1950)
7) S.WINSTEIN, R.J.PICCOLINI Tetrahedron 19, (Suppl.II) 423 (1963)
8) P.D.BARTLETT, Liebigs Ann.Chem. 653, 45 (1962)
9) S.WINSTEIN et al. J.Am.chem.Soc. 77, 4183 (1955)
10) S.WINSTEIN, M.SIMONETTA, J.Am.Chem.Soc. 76, 18 (1954)
11) S.WINSTEIN et al. J.Am.chem.Soc. 78, 4347, 4354 (1956)
12) S.WINSTEIN, R.L.HANSEN, Tetrahedron Letters No.25, 4 (1960)
13) G.LeNY, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 251, 1526 (1960)
14) R.BRESLOW, H.W.CHANG, J.Am.chem.Soc. 79, 5318 (1957)
15) J.D.ROBERTS, W.G.WOODS, R.A.CARBONI J.Am.chem.Soc. 78, 5653 (1956)
16) S.WINSTEIN, J.SONNENBERG, L.deVRIES J.Am.chem.Soc. 81, 6523 (1959)
S.WINSTEIN, S.SONNENBERG, J.Am.chem.Soc. 83, 3235 (1961)
17) T.NORIN, Tetrahedron Letters No. 1, 37 (1964)
18) A.C.COPE, S.MOON, C.H.PARK, J.Am.chem.Soc. 84, 4850 (1962)
19) S.WINSTEIN et al. J.Am.chem.Soc. 86, 1867 (1964)
20) R.PETTIT, J.Am.chem.Soc. 84, 2842 (1962)
21) G.LEAL, R.PETTIT, J.Am.chem.Soc. 81, 3160 (1959)
22) L.L.McCOY, J.Am.chem.Soc. 80, 6568 (1958)
23) D.RAHN, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1961)
24) L.J.SMITH, S.McKENZIE, J.org.Chem. 15, 74 (1950)
25) J.H.TURNBULL, E.S.WALLIS, J.org.Chem. 21, 663 (1956)
26) E.VOGEL, K.H.OTT, G.GAJEK, Liebigs Ann.Chem. 644, 172 (1961)
27) J.D.ROBERTS, R.H.MAZUR, J.Am.chem.Soc. 73, 2509 (1951)

28) C.G.BERGSTROM, S.SIEGEL ,J.Am.chem.Soc. 74, 145 (1952)

29) J.D.ROBERTS, M.E.H.HOWDEN
Tetrahedron 19 (Suppl.II) 403 (1963)

30) R.A.SMILEY, C.ARNOLD, J.org.Chem. 25, 257 (1960)

31) L.FRIEDMANN, H.SHECHTER, J.org.Chem. 25, 877 (1960)

32) K.ZIEGLER et al., Liebigs Ann.Chem. 511, 64 (1934)

33) H.RAPOPERT, A.R.WILLIAMS, J.Am.chem.Soc. 71, 1744 (1949)

34) F.R.JAPP, J.KNOX, J.chem.Soc. 87, 679 (1905)

35) H.BURTON, C.W.SHOPPEE, J.chem.Soc. 1934, 203

36) E.J.COREY, H.UDA, J.Am.chem.Soc. 85, 1788 (1963)

37) H.E.SIMMONS, R.D.SMITH, J.Am.chem.Soc. 81, 4256 (1959)

38) J.WISLICENUS, P.NEWMANN, Liebigs Ann.
Chem. 302, 273 (1905)

39) S.E.WIBERLEY, S.C.BUNCE, Anal.Chem. 24, 623 (1952)

40) L.J.BELLAMY "Ultrarotspektrum und chem.
Konstitution",Steinkopf-Verlag,Darmstadt 1955

41) W.LUETTKE, Liebigs Ann.Chem. 668, 184 (1963)

42) F.KORTE, U.HASSELRODT, H.WEITKAMP
Chem. Ber. 95, 2280 (1962)

43) C.F.H.ALLEN, J.van ALLEN, J.Am.chem.Soc. 64, 1260 (1942)

44) W.DILTHEY, F.QUINT, J.prakt.Chem. 128, 139 (1930)

45) F.KEHRMANN, M.SANDOZ,Ber.dt.chem.Ges. 51, 918 (1918)

46) G.N.LEWIS, T.T.MAGEL, D.LIPKIN
J.Am.chem.Soc. 64, 1774 (1942)

47) W.THEILACKER, W.BERGER, Chem. Ber. 89, 965 (1956)

48) R.BRESLOW, H.HOERER, J.Am.chem.Soc. 82, 2644 (1960)

49) V.GOLD, F.L.TYE, J.chem.Soc. 1952, 2172

50) S.WINSTEIN, P.CARTER, J.Am.chem.Soc. 83, 4485 (1961)

51) R.HOFFMANN, J.Am.chem.Soc. 86, 1289 (1964)

52) R.L.SHRINER, C.R.FUSON, Identification
of organic compounds, Chapman u.Hall, London 1948

53) J.D.ROBERTS, A.STREITWIESER, L.M.REGAN
J.Am.chem.Soc. 74, 4579 (1952)

54) H.SCHINZ, M.MINDER, Helvet.chim.Acta 30, 1366 (1947)
G.R.AMES, W.DAVEY, J.chem.Soc. 1958, 1798

55) E.L.ELIEL, M.T.FISK, T.PROSSER
Org.Synth. 36, 3 (1956)

Diese Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Professor Dr. W. Broser angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Broser, bin ich für die Ueberlassung des Themas, die vielen wertvollen Hinweise im Verlauf der Arbeit und die mir zur Verfügung gestellten Mittel zu großem Dank verpflichtet.

Lebenslauf

Am 4. Juni 1935 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Herbert Rahn und seiner Ehefrau Hildegund geb. Thiem in Frankfurt a. Main geboren. Von 1941 bis 1942 besuchte ich die Helmholtz-Grundschule in Berlin-Friedenau; danach, durch den Krieg bedingt, Grundschulen in Diedenhofen/Mosel, Teschen/Oberschlesien und Grevesmühlen/Mecklenburg. Im Herbst 1945 wurde ich in die Rheingau-Oberschule in Berlin-Friedenau aufgenommen, wo ich im Frühjahr 1954 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1954 begann ich das Chemiestudium an der Freien Universität Berlin. Am 30. Juni 1958 bestand ich die Diplomvorprüfung mit der Note 'befriedigend' und im Juli 1960 die Diplomhauptprüfung mit der Note 'gut'. Anschließend führte ich die Diplomarbeit bei Herrn Professor Dr. W. Broser aus, die ich mit der Note 'sehr gut' am 8. Dezember 1961 abschloß. Seit Januar 1962 bin ich bei Herrn Professor Dr.W. Broser wissenschaftlicher Mitarbeiter.

Von April 1962 bis Dezember 1963 war ich wissenschaftlicher Hilfsassistent am Institut für Organische Chemie. Seit Januar 1964 bin ich am gleichen Institut als wissenschaftlicher Assistent tätig.

Seit April 1963 bin ich verheiratet und habe zwei Söhne.